JACQUES CAZAUX

Initiation à la physique du solide

Exercices commentés avec rappels de cours

3[e] édition

P

Enseignement de la Physique

MASSON 

ENSEIGNEMENT DE LA PHYSIQUE

MATHÉMATIQUES POUR LA PHYSIQUE

DEUG ET MATHS. Mathématiques indispensables pour la pratique des sciences physiques au DEUG, par R. PETIT.

L'OUTIL MATHÉMATIQUE. Distributions. Convolution. Transformations de Fourier et de Laplace. Fonctions d'une variable complexe. Fonctions eulériennes, par R. PETIT, 4e édition.

LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE, avec exercices corrigés, par M. BONVALET.

LES PRINCIPES VARIATIONNELS, avec exercices corrigés, par M. BONVALET.

PHÉNOMÈNES LINÉAIRES, par M. BONVALET.

MÉTHODES DE CALCUL NUMÉRIQUE, par J.-P. NOUGIER, 3e édition révisée.

PROGRAMMES ET EXERCICES SUR LES MÉTHODES NUMÉRIQUES, par J.-C. VAISSIÈRE et J.-P. NOUGIER.

RÉSOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES DE LA PHYSIQUE, DE LA MÉCANIQUE ET DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR. Différences finies, éléments finis, problèmes en domaine non borné, par D. EUVRARD, 3e édition refondue et complétée.

ANALYSE VECTORIELLE DES CHAMPS. Méthodes pour la physique, par Ch. PUSTERLE.

LE CALCUL TENSORIEL EN PHYSIQUE, par J. HLADIK, 2e édition revue et complétée.

LA THÉORIE DES GROUPES EN PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUES. Initiation avec exercices corrigés, par J. HLADIK.

PHYSIQUE THÉORIQUE

MÉCANIQUE RELATIVISTE. Cours, exercices et problèmes avec solutions. Classes préparatoires aux grandes écoles MM'PP', premier cycle universitaire, par J.-P. DURANDEAU.

RELATIVITÉ ET QUANTIFICATION, avec exercices et problèmes résolus, par J.-Ph. PÉREZ et N. SAINT-CRICQ-CHÉRY.

PHYSIQUE QUANTIQUE. Introduction, avec exercices, par Ch. NGÔ et H. NGÔ.

INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE STATISTIQUE, par R. HAKIM.

PHYSIQUE STATISTIQUE. Introduction, avec exercices, par Ch. NGÔ et H. NGÔ , 2e édition.

INITIATION À LA COSMOLOGIE, par M. LACHIÈZE-REY, 2e édition revue et corrigée.

PHYSIQUE ATOMIQUE ET SUBATOMIQUE

PHYSIQUE ATOMIQUE, par B. HELD.

EXERCICES CORRIGÉS DE PHYSIQUE ATOMIQUE, par B. HELD.

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE DES PARTICULES, par R. NATAF.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE, par D. BLANC.

CHAMPS ET PARTICULES : problèmes avec solutions, par N. FLEURY.

PHYSIQUE DU SOLIDE

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE. Exercices et problèmes résolus, par J. BEN BRAHIM et B. CHOURABI.

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE, avec exercices corrigés, par J.-J. ROUSSEAU.

INITIATION À LA PHYSIQUE DU SOLIDE. Exercices commentés, par J. CAZAUX, 3e édition révisée et augmentée.

PHYSIQUE DU SOLIDE, par M. BROUSSEAU.

PROCESSUS OPTIQUES DANS LES SOLIDES. Avec exercices corrigés, par B. MOMBELLI.

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES, par H. MATHIEU, 3e édition révisée.

MATÉRIAUX COMPOSITES. Comportement mécanique et analyse des structures, par J.-M. BERTHELOT.

MÉCANIQUE

MÉCANIQUE. Points matériels, solides, fluides, avec 250 exercices et problèmes résolus, par J.-Ph. *PÉREZ, 4e édition refondue et augmentée.*

MÉCANIQUE DES SYSTÈMES DE SOLIDES, AVEC MODÈLES ET EXERCICES. Dynamique de Newton, dynamique de Lagrange, mécanismes, chaînes robotiques, potentiels géodésiques, potentiels gravifiques, par M. BAUSSET.

(suite en p.3 de couverture)

Initiation à la physique du solide

لاتستخدم فمك إلا في شيئين

الإبتسام ل إنهاء مشكلة

والصمت لعبور مشكلة

اللهم أخرجنا من ظلمات الجهل والوهم، إلى أنوار المعرفة والعلم

، ومن وحول الشهوات، إلى جنات القربات

Initiation à la physique du solide

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Dans la même collection

PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES, par H. MATHIEU. 1996, 3e édition révisée, 600 pages.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE. Exercices et problèmes résolus, par J. BEN BRAHIM et B. CHOURABI. 1992, 192 pages.

MATÉRIAUX COMPOSITES. Comportement mécanique et analyse des structures, par J.-M. BERTHELOT. 1992, 644 pages.

PHYSIQUE DU SOLIDE, par M. BROUSSEAU. 1992, 480 pages.

MÉCANIQUE. Points matériels, solides, fluides, par J.-Ph. PÉREZ. Préface de R. THIBAULT. 1992, 3e édition entièrement refondue et augmentée, 504 pages.

RÉSOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES, de la physique, de la mécanique et des sciences de l'ingénieur. Différences finies, éléments finis, problèmes en domaine non borné, par D. EUVRARD. 1994, 3e édition refondue et complétée, 344 pages.

L'OUTIL MATHÉMATIQUE. Distributions. Convolution. Transformations de Fourier et de Laplace. Fonctions d'une variable complexe. Fonctions eulériennes, par R. PETIT. 1991, 4e édition révisée et augmentée, 280 pages.

Autres ouvrages

LES PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE, par M. BONVALET. *Série Principes mathématiques de la physique n° 1*. 1992, 400 pages.

LES PRINCIPES VARIATIONNELS, par M. BONVALET. *Série Principes mathématiques de la physique n° 2*. 1993, 424 pages.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES SOLIDES. Introduction à la science des matériaux, par B. CHALMERS. Traduit de l'anglais par A. WARIN avec la participation de G. GERMAIN. 1987, 160 pages.

MÉTROLOGIE DES PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES DES MATÉRIAUX, sous la direction de J. HLADIK. *Collection Mesures physiques*. 1990, 368 pages.

UNITÉS DE MESURE. Étalons et symboles des grandeurs physiques, par J. HLADIK. *Collection Mesures physiques*. 1992, 112 pages.

DICTIONNAIRE DE PHYSIQUE, par J.-P. MATHIEU, A. KASTLER et P. FLEURY. En coédition avec Eyrolles. 1991, 3e édition révisée et augmentée, 576 pages.

APPLICATIONS DE LA SUPRACONDUCTIVITÉ, par l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA). *Série Arago n°10*. 1990, 248 pages.

Les ouvrages de la collection « Enseignement de la physique » sont présentés en pages 2 et 3 de couverture.

Enseignement de la Physique

Initiation à la physique du solide

Exercices commentés avec rappels de cours

J. CAZAUX

Docteur ès sciences physiques
Professeur à l'université de Reims

3[e] édition revue et corrigée

MASSON 

Paris Milan Barcelone



ISBN : 2-225-**84685**-5

ISSN : 0992-5538

MASSON S.A. 120, bd Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06

« On doit s'obliger sans cesse à tout regarder sous un angle différent »,...« dès qu'on croit savoir quelque chose, il faut prendre un autre point de vue même si cela paraît inutile, ou bête. Essayez ».

Propos de John Keating dans le film de Peter Weir « Le cercle des poètes disparus ».

Avant-propos

Expliquer les propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques, thermiques) des solides à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, sans oublier l'étude de la structure des cristaux et les méthodes qui permettent de la révéler, tel est l'objet de la Physique du Solide. Mais l'explication fournie n'entraîne pas nécessairement la compréhension de celui qui la reçoit aussi pour s'assurer que l'on a compris et que les petites cellules grises fonctionnent correctement, rien de tel que d'essayer de résoudre des exercices pour s'apercevoir qu'il peut être utile de se tromper d'abord pour mieux comprendre ensuite. C'est le petit défi que cet ouvrage lance au lecteur. La physique du solide se prête particulièrement au jeu des exercices car elle repose en fait sur la mise en œuvre de modèles simples (Drude, Debye, ...) dont l'ambition est d'expliquer, à peu près, les propriétés immédiates (couleur, conductivités, etc.) des matériaux qui nous entourent à partir du comportement de milliards de milliards de particules microscopiques. De plus, ici, les pré-requis culturels ne sont autres que ceux de la physique générale et l'emploi de l'outil mathématique y est simplifié par la mise à disposition des formules de conversion les plus utiles.

Comme dans les précédentes éditions, le programme retenu correspond au contenu de la plupart des livres d'initiation à la physique du solide et plus particulièrement à celui de Ch. Kittel « Introduction à la physique de l'état solide » dont le découpage limité aux dix premiers chapitres, ici groupés deux à deux, est le suivant :

1. Édifice cristallin et diffraction des rayonnements ;
2. Liaison cristalline et constantes élastiques ;
3. Vibrations et chaleur spécifique du réseau ;
4. Électrons libres (métaux simples) ;
5. Théorie des bandes (autres métaux, semi-conducteurs et isolants).

Sur le fond, les thèmes de cette troisième édition incluent ceux de la première, à savoir les grands classiques dont l'étude était rénovée par le changement de perspective qu'offre le passage successif dans des espaces à une, deux et trois dimensions. Comme dans la deuxième édition, ces thèmes s'inspirent aussi de travaux ayant conduit à l'attribution de prix Nobel de physique dès lors qu'il s'agit de la physique du solide.

Ils s'enrichissent, ici, d'une étude plus approfondie des surfaces et des systèmes ayant une ou plusieurs dimensions réduites (agrégats, lames à faces parallèles) ainsi que des matériaux supraconducteurs à haute température.

La forme a été aussi améliorée de façon significative par le découpage systématique de chaque chapitre en quatre sections distinctes : résumé de cours, exercices, problèmes, questions. Ceci permet au lecteur de pouvoir fixer, à l'avance, le niveau de difficulté qu'il compte affronter (exercice ou problème) puis de vérifier qu'il a compris l'essentiel en tentant de répondre aux questions de bon sens situées à la fin de chaque chapitre.

Le recours fréquent à des énoncés courts dont les solutions ne reposent pas exclusivement sur des mises en équation mais font aussi appel à des constructions graphiques contribueront, espérons-le, à développer le bon sens et la compréhension physique des phénomènes alors que les applications numériques, quasi systématiques, doivent conduire à la maîtrise des ordres de grandeur. Enfin les commentaires qui émaillent la fin de nombreuses solutions constituent des réponses anticipées aux questions du lecteur curieux : mais encore, à quoi ça sert, comment on le voit, ...

Je tiens à remercier tous les collègues qui, par leurs remarques, suggestions et encouragements, ont contribué à l'amélioration de cette édition et des éditions antérieures : M. Cailler, C. Colliex, M. Gerl, B. Gruzza, F. Hennequin, R. Jullien, G. Nihoul, C. Noguera, J.-P Perez, S. Rousset, M. Sauvage, J.M. Vigoureux et parmi eux, ceux qui m'ont permis de bénéficier de l'effet de proximité : N. Bonnet, A. Metrot, D. Mouze, G. Salace, P. Trebbia, enseignants à l'Université de Reims.

Je n'oublie pas ce que m'a apporté la fréquentation de A. Friederich, J. Chazelas, P. Etienne, J. Massies, J. Olivier, F. Van Dau et bien d'autres lors d'un séjour de recherches et reconversion thématique effectué à la Thomson Csf de Corbeville.

Enfin comment ne pas adresser un témoignage de sympathie aux centaines d'étudiants de la licence de physique de Reims sur qui, au cours des années, j'ai testé la plupart des exercices proposés et qui ont servi ainsi de cobayes bien involontaires.

Comme pour les précédentes éditions, il me reste à souhaiter au lecteur autant de jubilation mais aussi d'obstination que celles que j'ai eue et due déployer pour arriver au présent résultat. S'il en est ainsi, ce lecteur me pardonnera les erreurs et imperfections qui n'auront pas manqué d'échapper à ma vigilance.

TABLE DES MATIÈRES

4. Électrons libres (métaux simples)

Problèmes

Questions

5. Théorie des bandes (autres métaux, semiconducteurs, isolants)

NOTE AU LECTEUR

(Mode d'emploi)

Le système d'unités international est le système utilisé dans le présent ouvrage : seules certaines longueurs sont exprimées en Angströms et les énergies en eV.

En principe les énoncés ne rappellent pas la valeur des constantes physiques intervenant dans les applications numériques. Toutefois, à la fin d'énoncés on trouvera, entre parenthèses, les indications du type (e, m, h, k_B, etc.) qui précisent que la charge et la masse de l'électron, les constantes de Planck et de Boltzmann interviennent dans ces applications et leur valeur numérique est indiquée une fois pour toutes au début du manuel. Dans les chapitres III et IV on peut aussi trouver, en fin d'énoncés, des indications du type (F1), (F2) : il s'agit de signaler que l'emploi de certaines formules facilite la résolution mathématique de l'exercice concerné et ces formules utiles sont développées à la fin des résumés de cours correspondants.

Les références internes qui renvoient d'un exercice à un autre comportent, outre le numéro de l'exercice un numéro en chiffre romain qui désigne le chapitre concerné et qui est omis s'il s'agit du même chapitre.

Enfin certains exercices ont des prolongements naturels développés dans des exercices ultérieurs. Il s'agit par exemple d'un même objet (un cristal de graphite, un réseau plan, etc.) étudié sous différents aspects (cristallographique, vibrations atomiques, propriétés électroniques etc.). Une mention du type (... Ex. X n° y) située à la fin de la solution d'un exercice donné précise la référence de l'exercice qui s'insère dans ce prolongement.

TABLEAU I : CONSTANTES PHYSIQUES GÉNÉRALES

• Charge de l'électron	e	$1{,}60\ 10^{-19}$ C.
• Masse de l'électron	m	$9{,}1\ 10^{-31}$ kg
• Constante de Planck	h	$6{,}62\ 10^{-34}$ J.s.
	$\hbar$	$1{,}05\ 10^{-34}$ J.s.
• Constante de Boltzmann	k_B	$1{,}38\ 10^{-23}$ J./°K
• Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}$	$6{,}02\ 10^{23}$ mol^{-1}
• Constante diélectrique du vide	ε_0	$8{,}85\ 10^{-12}$ F/m
• Perméabilité magnétique du vide	μ_0	$1{,}257\ 10^{-6}$ N/A^2 (H/m)
• Energie d'ionisation de l'hydrogène	R_H	13,6 e.V.
• Rayon de Bohr	$\hbar^2 4\pi\varepsilon_0/me^2 = r_B$	0,53 Å
• Magnéton de Bohr	μ_B	$0{,}93\ 10^{-23}$ A.m^2
	$\mu_0\,\mu_B$	$1{,}165\ 10^{-29}$ (MKSA)
• Constante des gaz parfaits	$R = \mathcal{N}.k_B$	8,314 J./ °K.mole

TABLEAU II : QUELQUES VALEURS NUMÉRIQUES UTILES

• $(4\pi\varepsilon_0)^{-1} = 9.10^9$ N.m^2/C^2 (F/m)

• 1 e.V : Température : ≈ 12 000 °K ; Fréquence : ≈ $2{,}4 \times 10^{14}$ Hz ;
Energie molaire : ≈ 23 Kcal/mole ; Nombre d'onde : ≈ 8 000 cm^{-1} ;
Longueur d'onde : ≈ 12 400 Å ;

• $h/k_B = 4{,}8.10^{-11}$ sec.°K ; • $e^2/h = 3{,}874.10^{-5}\ \Omega^{-1}$; • $h/e^2 = 25\ 812\ \Omega$

• $hc/e\lambda = 12\ 400$ e.V. pour $\lambda = 1$Å ; • $h/(2meV)^{1/2} = 12{,}26$ Å pour V = 1 Volt

• $k_BT = 1/40$ eV = 25 me.V. pour T (ambiante) = 290 °K

• $\hbar^2/2m = 3{,}8$ e.V. Å^2 ; • $h^3(2\pi m k_B)^{-3/2} = 4{,}2.10^{-22}$m^3 (deg)$^{3/2}$;

• $e/4\pi\varepsilon_0 r_0 = 14{,}4$ volts pour $r_0 = 1$Å.

TABLEAU III : CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Légende : Nombre atomique **Symbole** *Poids atomique* *Elément*

Période	Groupes																	
	I_A	II_A	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	VIII			I_B	II_B	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	O
1	1 **H** 1,00797 *hydrogène*																	2 **He** 4,0026 *hélium*
2	3 **Li** 6,939 *lithium*	4 **Be** 9,0122 *béryllium*											5 **B** 10,811 *bore*	6 **C** 12,01115 *carbone*	7 **N** 14,0067 *azote*	8 **O** 15,9994 *oxygène*	9 **F** 18,9984 *fluor*	10 **Ne** 20,179 *néon*
3	11 **Na** 22,9898 *sodium*	12 **Mg** 24,305 *magnésium*	Eléments de transition										13 **Al** 26,9815 *aluminium*	14 **Si** 28,086 *silicium*	15 **P** 30,9738 *phosphore*	16 **S** 32,064 *soufre*	17 **Cl** 35,453 *chlore*	18 **Ar** 39,948 *argon*
4	19 **K** 39,102 *potassium*	20 **Ca** 40,08 *calcium*	21 **Sc** 44,956 *scandium*	22 **Ti** 47,90 *titane*	23 **V** 50,942 *vanadium*	24 **Cr** 51,996 *chrome*	25 **Mn** 54,9380 *manganèse*	26 **Fe** 55,847 *fer*	27 **Co** 58,9332 *cobalt*	28 **Ni** 58,71 *nickel*	29 **Cu** 63,546 *cuivre*	30 **Zn** 65,37 *zinc*	31 **Ga** 69,72 *gallium*	32 **Ge** 72,59 *germanium*	33 **As** 74,9216 *arsenic*	34 **Se** 78,96 *sélénium*	35 **Br** 79,904 *brome*	36 **Kr** 83,80 *krypton*
5	37 **Rb** 85,47 *rubidium*	38 **Sr** 87,62 *strontium*	39 **Y** 88,905 *yttrium*	40 **Zr** 91,22 *zirconium*	41 **Nb** 92,906 *niobium*	42 **Mo** 95,94 *molybdène*	43 **Tc** *technétium*	44 **Ru** 101,07 *ruthénium*	45 **Rh** 102,905 *rhodium*	46 **Pd** 106,4 *palladium*	47 **Ag** 107,868 *argent*	48 **Cd** 112,40 *cadmium*	49 **In** 114,82 *indium*	50 **Sn** 118,69 *étain*	51 **Sb** 121,75 *antimoine*	52 **Te** 127,60 *tellure*	53 **I** 126,9044 *iode*	54 **Xe** 131,30 *xénon*
6	55 **Cs** 132,905 *césium*	56 **Ba** 137,34 *baryum*	57 **La** 138,91 *lanthane* *	72 **Hf** 178,49 *hafnium*	73 **Ta** 180,948 *tantale*	74 **W** 183,85 *tungstène*	75 **Re** 186,2 *rhénium*	76 **Os** 190,2 *osmium*	77 **Ir** 192,2 *iridium*	78 **Pt** 195,09 *platine*	79 **Au** 196,967 *or*	80 **Hg** 200,59 *mercure*	81 **Tl** 204,37 *thallium*	82 **Pb** 207,19 *plomb*	83 **Bi** 208,980 *bismuth*	84 **Po** *polonium*	85 **At** *astate*	86 **Rn** *radon*
7	87 **Fr** 223 *francium*	88 **Ra** 226 *radium*	89 **Ac** 227 *actinium*	90 **Th** 232,038 *thorium*	91 **Pa** 231 *protactinium*	92 **U** 238,03 *uranium* *												

Poids atomiques relatifs, rapportés à $^{12}C = 12$.

Lanthanides

57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm 146,92	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04
			92 U 238,03	93 Np 237,05	94 Pu 239,05	95 Am 241,06	96 Cm 247,07	97 Bk 249,08	98 Cf 251,08	99 Es 254,09	100 Fm 257,10	101 Md 258,10	102 No 255

CHAPITRE 1

Édifice cristallin et diffraction des rayonnements

RÉSUMÉ DE COURS

I. L'ÉDIFICE CRISTALLIN

1. Définitions

Cristal : un cristal idéal est constitué par la répétition régulière, dans tout l'espace, d'atomes ou de groupements d'atomes.

Réseau : c'est l'ensemble des points (ou nœuds) à partir desquels l'environnement atomique observé est le même qu'à l'origine. Cette identité d'observation concerne à la fois la nature chimique des atomes et leur orientation.

Motif (ou base) : c'est l'atome ou le groupement d'atomes constituant l'unité structurale affectée à chaque nœud du réseau (Ex. 1 et 3).

Vecteurs de base du réseau : pour passer d'un point du cristal à un point équivalent (même paysage vu avec la même orientation), il suffit d'effectuer une translation $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ dans laquelle $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, seront les vecteurs de base du réseau et m, n, p des entiers.

EDIFICE CRISTALLIN = RESEAU + MOTIF.

2. Maille simple, maille multiple

Le choix des vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, n'est pas unique ; les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, seront fondamentaux si les translations permettent de décrire tous les nœuds du réseau cristallin : le parallélépipède $\vec{a}\,(\vec{b} \wedge \vec{c})$ correspondant constituera la maille simple (ou primitive ou élémentaire).

Par opposition une maille multiple sera constituée à partir de vecteurs $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$ non fondamentaux si le parallélépipède contient n points équivalents (n>1) : le motif sera donc constitué par n motifs élémentaires et l'ordre de la maille sera n, avec n = 2 ou n = 4.

3. Indices de Miller

Pour décrire l'édifice cristallin il suffit de préciser le choix des vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, la nature et la position des atomes qui en constituent le motif ; cette position est exprimée à l'aide du repère formé par les vecteurs $\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}$ considérés comme des vecteurs unitaires : $\vec{r}_j = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c}$.

• La droite qui relie l'origine au nœud du réseau m, n, p représente la rangée [m, n, p] : $\vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.

• Les nœuds du réseau peuvent être regroupés en plans réticulaires. Une famille de plans parallèles entre eux sera représentée par les indices de Miller (h, k, l) si, rapportée au repère $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ l'équation du plan le plus proche de l'origine a la forme hx + ky + lz = 1 (voir Ex. 8).

4. Opérations de symétrie

Dans la quasi-totalité des cristaux une ou plusieurs directions sont équivalentes à une direction donnée : la symétrie *d'orientation* d'un cristal sera représentée par la symétrie de la figure formée par l'ensemble des demi-droites qui, issues d'un même point 0, sont parallèles aux directions suivant lesquelles toutes les propriétés du milieu cristallin envisagé sont identiques. Les opérations de symétrie ponctuelles que l'on rencontre sont les rotations d'ordre n autour d'un axe (l'angle de rotation sera de $2\pi/n$ avec $n = 1, 2, 3, 4, 6$) et les rotations-inversion notées $\bar{n}$ ($\bar{1} \equiv$ inversion par rapport à 0, $\bar{2} \equiv$ miroir, $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$). Plusieurs éléments de symétrie peuvent être associés autour d'un point mais le nombre de combinaisons distinctes et possibles est limité à 32 : il existe 32 groupes ponctuels de symétrie qui permettent de ranger les cristaux en 32 classes.

Si à l'échelle microscopique on cherche à étudier la nature et les groupements possibles des opérations de symétrie qui, outre les translations du réseau, laissent invariant l'ensemble des atomes d'un cristal on retrouve les rotations d'ordre n et les rotations-inversion $\bar{n}$ auxquelles s'ajoutent les rotations suivies d'une translation $\vec{t}$ parallèle à l'axe de rotation (axes hélicoïdaux tels que $\vec{t}$ est de la forme $\vec{a}/n$) et les miroirs avec glissement. Le nombre de possibilités qui sont offertes par les symétries de *position* s'élèvent à 230; il y a 230 combinaisons possibles appelées groupes spatiaux.

5. Les 7 systèmes cristallographiques et les 14 réseaux de Bravais

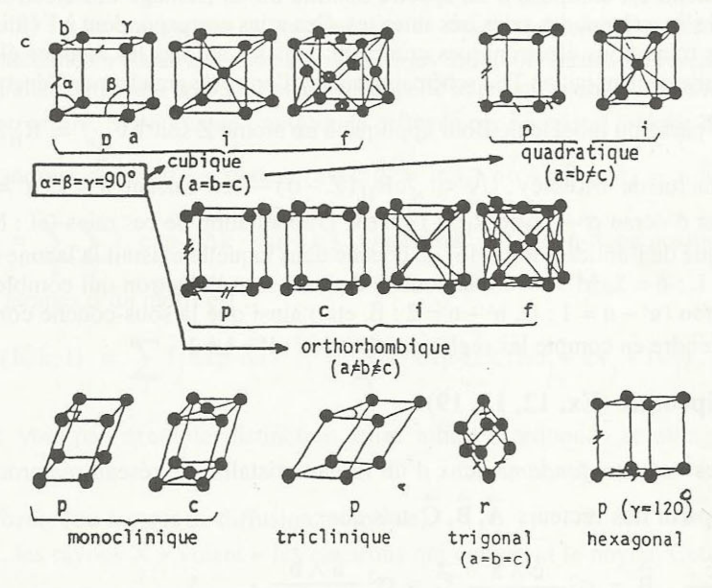
Si on se limite à la symétrie du réseau (et non à celle du cristal = réseau + motif) il n'existe que 7 possibilités correspondant aux 7 systèmes cristallographiques énumérés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 1. — Les quatorze réseaux de Bravais et leurs mailles conventionnelles

Système	Nombre de réseaux	Nature de la maille (axes et angles)	Longueurs et angles à définir	Symétrie du système
Triclinique	1 P.	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a,b,c α,β,γ	$\bar{1}$
Monoclinique	2 P,C.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	a,b,c β	2/m
Orthorhombique	4 P,C,I,F.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a,b,c	mmm

TABLEAU 1. — Les quatorze réseaux de Bravais et leurs mailles conventionnelles (suite)

Quadratique ou tétragonal	2 P,I.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a,c	4/mmm
Cubique	3 P,I,F.	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	a	m3m
Trigonal ou Rhomboédrique	1 R.	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 120°$, $\neq 90°$	a α	$\bar{3}$m
Hexagonal	1 P.	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	a,c	6/mmm



Si dans ce classement on inclut certains réseaux multiples parce qu'ils font apparaître plus nettement la symétrie du réseau, on obtient les 14 réseaux de Bravais à 3d (et 5 pour les réseaux à 2d : *cf.* Ex. 17 : tableau).

II. DIFFRACTION DES RAYONNEMENTS ET RESEAU RECIPROQUE

1. Approche élémentaire. Loi de Bragg

Pour mettre en évidence la stratification du réseau cristallin, il suffit de faire interférer des rayonnements diffusés par ce réseau. Pour que la loi de Bragg, $2d_{hkl}.\sin\theta_{hkl} = \lambda$, puisse être satisfaite, il faut que la longueur d'onde de ces rayonnements soit inférieure à la distance interatomique. Il peut s'agir :

α) De photons (ou ondes électromagnétiques) de courte longueur d'onde (5 Å > λ > 0,1 Å) c'est-à-dire des rayons X ; λ = hc/E soit pratiquement λ(Å) = 12,4/E(keV) (Ex. 15 ; Pb 1, 5, 6)

β) D'électrons (lents ou rapides) (Pb 3, 4) :

$$\lambda = h/(mv) = h/\left[2m_0eV_0\left(1+\frac{eV_0}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}$$ soit pratiquement dans le cas non relativiste : $\lambda(\text{Å}) = 12{,}26/\sqrt{V}$ (volts).

γ) De neutrons (Pb 7, 11)

$$\lambda = h/Mv \quad \text{soit pratiquement} \quad \lambda(\text{Å}) = 0{,}286/\sqrt{E}\,(\text{eV}).$$

2. Les rayons X

A des fins radiocristallographiques, on les produit le plus souvent en bombardant une anticathode métallique à l'aide d'un faisceau d'électrons d'énergie eV_0 (quelques dizaines de keV). Le rayonnement obtenu est composé d'un spectre continu dû au freinage des électrons dans l'anticathode sur lequel s'inscrivent des raies très intenses. Ces raies correspondent à l'émission de photons X créés lors des transitions électroniques comblant dans les atomes les lacunes électroniques produites par le bombardement initial. Très schématiquement, l'ordre de grandeur de l'énergie des photons X peut s'évaluer à partir du modèle de Bohr appliqué à un atome Z soit $h\nu_{n,n'} = R_HZ^2\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n'^2}\right)$, ce qui conduit à la loi de Moseley $\sqrt{\nu} = \sqrt{cR_H}\,(Z-\sigma)$ — en faisant n = 1, n' = ∞ et en tenant compte de l'effet d'écran σ — avec R_H = 13,6 eV. L'appellation de ces raies (cf : Mo $K\alpha_1$) résume la nature chimique de l'anticathode (Mo), la couche dans laquelle existait la lacune électronique initiale (K : n = 1, L : n = 2, M : n = 3), la couche dont est issu l'électron qui comble cette lacune en émettant le photon (n' – n = 1 : α, n' – n = 2 : β, etc.) ainsi que la sous-couche concernée (α_1, α_2). On doit aussi prendre en compte les règles de sélection : l' = l ± 1.

3. Réseau réciproque (Ex. 12, 13, 19)

Soit $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ les vecteurs *fondamentaux* d'un réseau cristallin, le réseau réciproque de ce réseau sera construit à partir des vecteurs $\vec{\mathbf{A}}, \vec{\mathbf{B}}, \vec{\mathbf{C}}$ tels que :

$$\vec{A} = \sigma^2\frac{\vec{b}\wedge\vec{c}}{\vec{a}\,(\vec{b}\wedge\vec{c})},\quad \vec{B} = \sigma^2\frac{\vec{c}\wedge\vec{a}}{\vec{b}\,(\vec{c}\wedge\vec{a})},\quad \vec{C} = \sigma^2\frac{\vec{a}\wedge\vec{b}}{\vec{c}\,(\vec{a}\wedge\vec{b})}$$

d'où : $\vec{A}\cdot\vec{b} = \vec{A}\cdot\vec{c} = \vec{B}\cdot\vec{a} = \vec{B}\cdot\vec{c} = \vec{C}\cdot\vec{a} = \vec{C}\cdot\vec{b} = 0$

$$\vec{A}\cdot\vec{a} = B\cdot\vec{b} = \vec{C}\cdot\vec{c} = \sigma^2$$

Les valeurs les plus souvent retenues pour la constante de définition du réseau réciproque σ^2 sont $\sigma^2 = 1$ ou $\sigma^2 = 2\pi$; dans le présent ouvrage nous adopterons ce dernier choix qui permet d'utiliser la même métrique pour représenter l'espace réciproque et l'espace des vecteurs d'onde (2π/λ), ce qui s'avère commode pour la construction d'Ewald.

Propriété *(Ex. 10 et 10 bis)*

Le vecteur $\vec{G}(h,k,l) = h\vec{A}+k\vec{B}+l\vec{C}$ de l'espace réciproque est perpendiculaire aux plans de mêmes indices (h, k, l) du réseau direct et est tel que $\left|\vec{G}(h,k,l)\right|\cdot d_{hkl} = 2\pi$.

EXERCICES

• Exercice 1 : Description de quelques édifices cristallins

Décrire les édifices cristallins représentés sur la figure 1 en précisant, dans chaque cas, le réseau de Bravais et la position des atomes qui constituent le motif (les cristaux a à f appartiennent au système cubique). Dans le cas de mailles multiples, on aura intérêt à faire le bilan des atomes et fractions d'atomes contenus à l'intérieur de ces mailles pour en déduire la formule chimique à affecter au motif. Toujours dans le cas de mailles multiples, représenter la maille fondamentale (ordre 1).

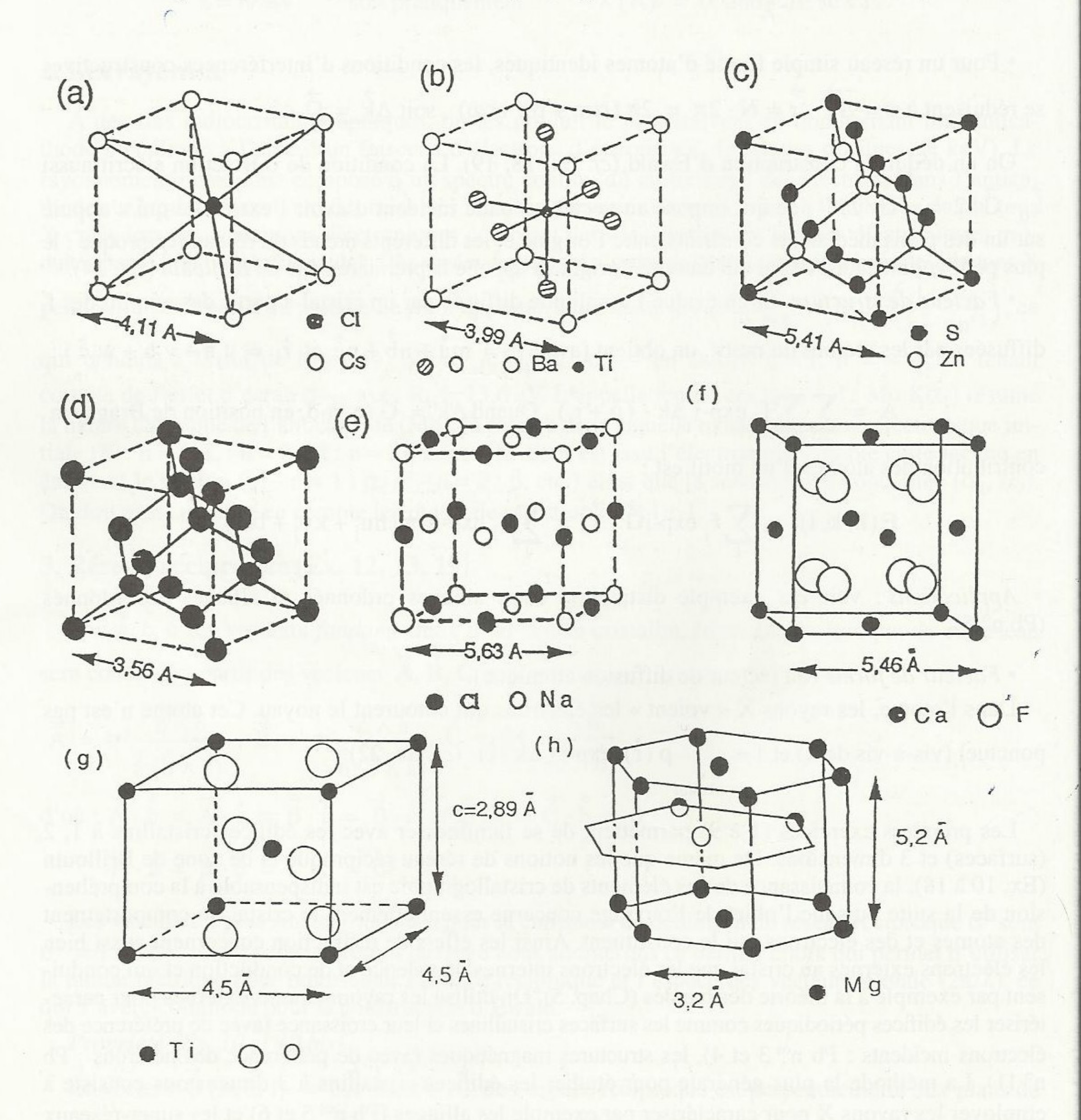


Fig. 1

◦ ***Solution :***

On doit d'abord caractériser le réseau cristallin en recherchant le lieu des points d'où l'on voit (1°) le même environnement chimique qu'à l'origine avec (2°) la même orientation (définition des nœuds du réseau : voir résumé de cours).

Si un atome de l'espèce A est pris pour origine, la condition 1 exclut tous les atomes d'espèces $B \neq A$.

Parmi les atomes de l'espèce A, la condition 2 peut en exclure certains autres : sur la figure d, il s'agira des atomes homologues des atomes blancs de la figure c ; sur la figure g, il s'agira de l'atome central ; sur la figure h, il s'agira des atomes situés dans le plan intermédiaire.

Les nœuds du réseau étant ainsi déterminés, on cherche ensuite à les relier entre eux par des translations du type $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$. Les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ constitueront les vecteurs de base de la maille élémentaire (ou primitive) si par de telles translations on arrive à décrire tous les nœuds du réseau (m, n, p, entiers).

Dans le cas des cristaux représentés sur les figures a et b il s'agira de 3 vecteurs de longueur a et orthogonaux entre eux qui sont matérialisés par les arêtes du cube.

Dans le cas g, la maille est quadratique.

Dans le cas h, l'édifice représenté contient en fait 3 mailles d'ordre 1 juxtaposées. Les vecteurs du réseau contenus dans le plan de base sont représentés en traits renforcés sur la figure 2 (avec la projection sur ce plan des atomes situés dans le plan intermédiaire).

Les mailles relatives aux cristaux c, d, e, f, sont multiples d'ordre 4 (cubiques à faces centrées). Les vecteurs de la maille fondamentale (ordre 1) sont représentés sur la figure 3. Il est clair que le choix de cette maille (et de ces vecteurs) masque les symétries évidentes du réseau et il est préférable d'opter pour des mailles multiples mieux à même de représenter ces symétries (réseaux de Bravais).

Pour caractériser le motif, il faut au préalable (surtout dans les cas complexes) déterminer le nombre et la nature des atomes qui le constituent. Il suffit pour cela d'évaluer le nombre total d'atomes (et de fractions d'atomes) de chaque espèce situés à l'intérieur de la maille d'ordre n et de diviser ce nombre par n. On repérera ensuite la position des atomes du motif en se servant des vecteurs de base de la maille d'ordre n et de leur métrique.

Ces principes appliqués aux édifices représentés conduisent donc à :

a) R. de B. : c.s.. a = 4,11 Å. Motif : 1 Cs en 0, 0, 0 ; 1 Cl en 1/2, 1/2, 1/2.

b) R. de B. : c.s.. a = 3,99 Å. Motif : 1 Ba en 0, 0, 0 ; 1 Ti en 1/2, 1/2, 1/2 ; 3 « O » en 1/2, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 1/2 et en 0, 1/2, 1/2.

La structure de $BaTiO_3$ est appelée perovskite.

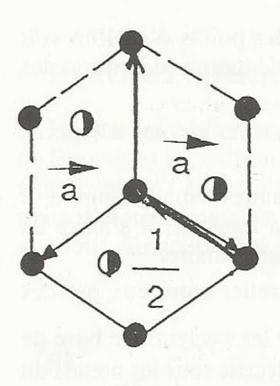
c) R. de B. : c.f.c.. a = 5,41 Å. Motif : 1 S en 0, 0, 0 ; 1 Zn en 1/4, 1/4, 1/4.

Il s'agit du prototype de structure dite « blende » ou sphalerite.

d) R. de B. : c.f.c.. a = 3,56 Å. Motif : 1C en 0, 0, 0 ; 1C en 1/4, 1/4, 1/4. Il s'agit du prototype de structure dite diamant.

e) R. de B. : c.f.c.. a = 5,63 Å. Motif : 1 Na en 0, 0, 0 ; 1 Cl en 1/2, 0, 0. C'est la structure de type NaCl.

f) R.de B. : c.f.c.. a = 5,46 Å. Motif : 1 Ca en 0, 0, 0 ; 2 F en 1/4, 1/4, 1/4 et en 3/4, 1/4, 1/4 (ou en –1/4, 1/4, 1/4). Il s'agit de la structure dite fluorine, CaF_2.



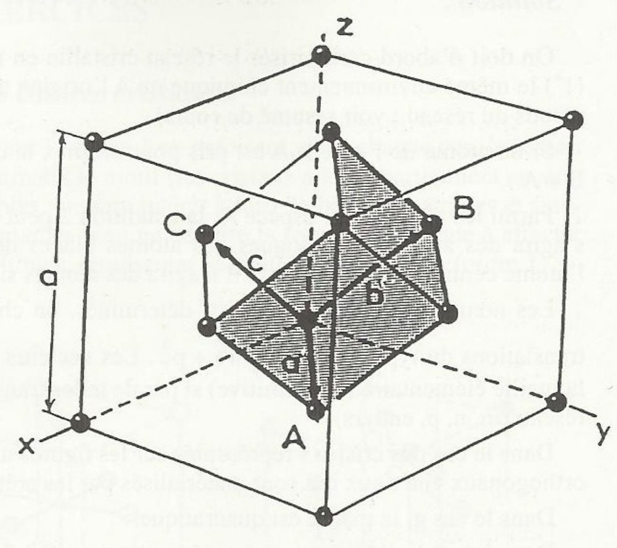


Fig. 2 et 3

g) R. de B. : quadratique a = 4,5 Å ; c = 2,89 Å. 2 Ti en 0, 0, 0 et 1/2, 1/2, 1/2 ; 4 O en ≈ 1/3, 1/3, 0 ; 2/3, 2/3, 0 ; 2/3, 1/3, 1/2 et 1/3, 2/3, 1/2. Il s'agit de la structure dite rutile.

h) R. de B. : hexagonal. a = 3,2 Å ; c = 5,2 Å. Motif : 2 Mg en 0, 0, 0 et 2/3, 1/3, 1/2. On notera que la structure hexagonale compacte n'est pas un réseau de Bravais.

On peut vérifier ensuite que les descriptions ci-dessus sont suffisantes pour reconstituer intégralement les différents édifices. L'exercice 3 procède de cette démarche, à savoir obtenir la restitution de l'édifice à partir de sa description.

- **Exercice 2 : Masse volumique des cristaux**

A l'aide du tableau III (classification périodique), donner la valeur de la masse volumique de quelques-uns des cristaux représentés sur la figure 1.

Solution :

On établit aisément : M.V. = $\sum_{1} p_i A_i \,/\, \mathcal{N} V$ dans laquelle V est volume de la maille qui contient l'équivalent de p atomes de l'espèce de masse atomique A et $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro.

$$\text{M.V. (CsCl)} = (132{,}9 + 35{,}45) \,/\, \mathcal{N} a^3 = 4 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$\text{M.V. (diamant)} = 8{,}12 \,/\, \mathcal{N} a^3 = 3{,}53 \text{ g. cm}^{-3}$$

$$\text{M.V. (Ca F}_2\text{)} = 4(40 + 2\cdot 19) \,/\, \mathcal{N} a^3 = 3{,}18 \text{ g. cm}^{-3}$$

• Exercice 3 : Construction de quelques édifices cristallins

A partir des réseaux de Bravais et des motifs définis ci-dessous, représenter les édifices cristallins correspondants.

1°) *Une dimension.* Réseau de Bravais : segment de longueur « a ». Motif : 2 atomes de l'espèce A respectivement en 0 et 1/4.

2°) *Deux dimensions.* a) Réseau de Bravais : rectangle simple, a = 4 Å, b = 3 Å. Motif : 1 atome de l'espèce A en 0, 0 ; 1 atome de l'espèce B en 1/2, 1/2.

b) Mêmes paramètres qu'en a) mais les atomes A et B sont chimiquement identiques : A = B. Outre l'édifice cristallin, représenter les vecteurs de base de la maille primitive et préciser la nature du nouveau réseau de Bravais.

c) Réseau de Bravais : hexagonal (a = b, $\gamma = 120°$). Motif : 2 atomes de carbone, l'un en 0, 0, l'autre en 1/3, 2/3.

3°) *Trois dimensions.* Le réseau de Bravais du α) silicium ; β) de l'arséniure de gallium et γ) de Mg_2Si est cubique à faces centrées.

Leur motif respectif est :

α : 2 atomes de Si l'un en 0, 0, 0 et l'autre en 1/4, 1/4, 1/4.

β : 1 atome d'As en 0, 0, 0 ; 1 atome de Ga en 1/4, 1/4, 1/4.

γ : 1 atome de Si en 0, 0, 0 ; 2 atomes de Mg en 1/4, 1/4, 1/4 et 3/4, 1/4, 1/4.

Pour des raisons de simplicité, on pourra limiter la représentation à la projection des atomes sur le plan de base (en précisant leur cote).

Solution :

Il s'agit de l'exercice complémentaire de l'exercice I. 1.

1°) Voir Fig.11, Ex. I. 15.

2°) a) Voir Fig. 4a.

b) Voir Fig. 4b. Les nœuds du réseau sont désormais localisés sur chaque atome. Les vecteurs de base de la maille primitive sont caractérisés par : a' = b' = 2,5 Å ; $\gamma = 73°6$. Par des translations de type $m\vec{a}' + n\vec{b}'$, ils permettent bien de restituer le cristal mais la maille représente mal la symétrie rectangulaire du réseau. Le réseau de Bravais, plus adapté à la représentation de cette symétrie, est rectangle centré. C'est le seul des 5 réseaux bidimensionnels qui ne soit pas d'ordre 1 (voir Ex. I. 17). c) Il s'agit du graphite ; voir Fig. 14, Ex. I. 17.

3°) Après substitution des atomes de C par des atomes de Si, l'édifice cristallin du silicium est représenté sur la Fig. 1d. Après substitution des atomes de S par des atomes de As et des atomes de Zn par des atomes Ga, l'édifice cristallin de GaAs est représenté sur la Fig. 1c (Ex. I. 1).

L'édifice cristallin de Mg_2Si est l'homologue de celui de la fluorine par substitution de F par Mg et de Ca par Si (Fig. 1f).

Pour éluder la difficulté d'une représentation tridimensionelle, on peut se limiter à la projection des atomes sur le plan de base en précisant leur cote. La figure 5 illustre cette représentation dans le cas du silicium (ou du diamant).

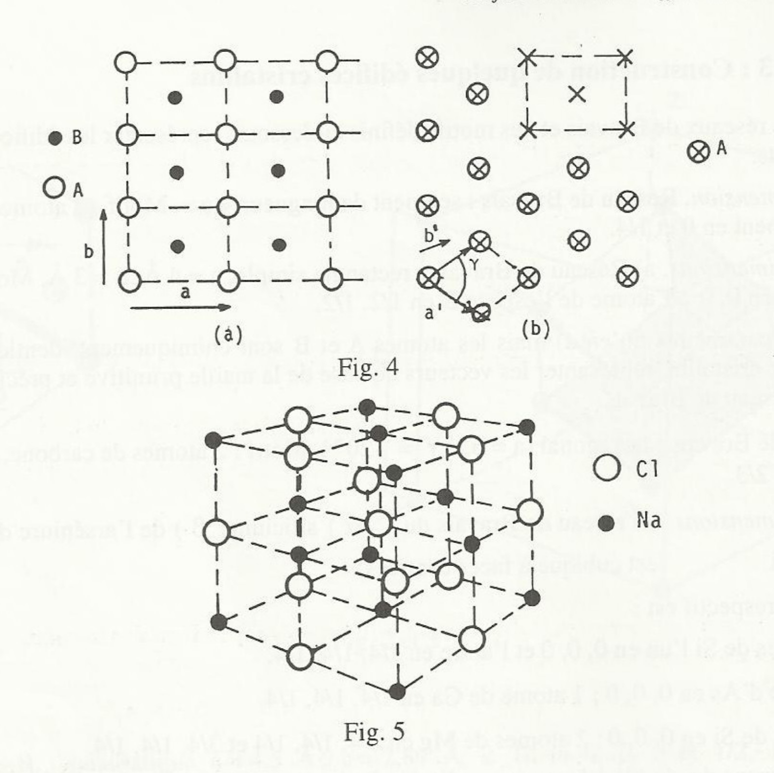


Fig. 4

Fig. 5

- **Exercice 4 : Rangées réticulaires**

Déterminer les indices [m, n, p] de la rangée qui passe par les 2 nœuds du réseau m_1, n_1, p_1 et m_2, n_2, p_2.

Application : a) 321 et $2\bar{4}0$; b) 321 et $33\bar{1}$; c) $\bar{1}21$ et 111 ; d) $\bar{1}21$ et $\bar{2}12$.

Solution :

Il suffit de faire subir une translation à la rangée considérée pour la faire passer par l'origine et retenir les indices m, n, p qui sont premiers entre eux (voir définition R. de C.). On peut aussi remarquer que la rangée [m, n, p] est confondue avec la rangée $[\bar{m}, \bar{n}, \bar{p}]$.

D'où $[m_2 - m_1, n_2 - n_1, p_2 - p_1]$

Applications :

a) $[1\bar{2}1]$; b) $[0, 1, \bar{2}]$; c) $[\bar{2}\ 1\ 0]$; d) $[1\ 1\ \bar{1}]$

- **Exercice 5 : Rangées et plans réticulaires**

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, établir la condition qui permet à une rangée [m, n, p] d'être contenue dans un plan (h, k, l) ?

Application : La rangée $[\bar{2}, 1, 0]$ est-elle contenue dans le plan (1, 2, 3) ?

Solution :

$\vec{G}$ (h, k, l) est perpendiculaire au plan (h, k, l). Pour que la rangée [m, n, p] soit contenue dans le plan (h, k, l) il faut et il suffit que le produit scalaire : $\vec{G}$ (h,k,l) . ($m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$) soit nul.

D'où la condition : $hm + kn + lp = 0$

La rangée [$\bar{2}$,1,0] est effectivement contenue dans le plan (1, 2, 3).

• Exercice 5 bis : Rangées et plans réticulaires (suite)

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, déterminer les indices du plan (h, k, l) qui contient les rangées [m_1, n_1, p_1] et [m_2, n_2, p_2].

Application : [1, 1, 1] et [3, 2, 1].

Solution :

Le produit vectoriel de 2 vecteurs du plan est un vecteur perpendiculaire au plan ; il sera donc parallèle et proportionnel à G(h, k, l).

$h = \alpha(n_1p_2 - p_1n_2)$; $k = \alpha(p_1m_2 - m_1p_2)$; $l = \alpha(m_1n_2 - m_2n_1)$

On choisit le coefficient α pour que h, k et l soient premiers entre eux en observant ensuite que les plans (h, k, l) et ($\bar{h}$, $\bar{k}$, $\bar{l}$) sont identiques.

Application : ($\bar{1}$, 2, $\bar{1}$) ou (1, $\bar{2}$, 1).

• Exercice 6 : Intersection de 2 plans réticulaires

A l'aide d'une propriété du réseau réciproque, déterminer les indices [m, n, p] de la rangée définie par l'intersection des plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2).

Application : (3, 2, 1) et (1, 2, 3).

Solution :

Le produit vectoriel de $\vec{G}$ (h_1, k_1, l_1) par $\vec{G}$ (h_2, k_2, l_2) définit un vecteur qui est simultanément parallèle aux plans ($h_1k_1l_1$) et ($h_2k_2l_2$) et est donc parallèle à leur intersection [m, n, p].

La démarche à suivre est analogue à celle suivie dans les exercices qui précèdent.

$m = \alpha(k_1l_2 - k_2l_1)$; $n = \alpha(l_1h_2 - l_2h_1)$; $p = \alpha(h_1k_2 - h_2k_1)$

Application : [1, $\bar{2}$, 1]

• Exercice 7 : Nœuds, rangées et plans du réseau

Déterminer l'indice [m, n, p] de la rangée qui résulte de l'intersection de 2 plans l'un passant par les nœuds 321, 2$\bar{4}$0 et 33$\bar{1}$ l'autre par les nœuds $\bar{1}$21, 111, $\bar{2}$12.

Solution :

Il s'agit de la synthèse des exercices 4, 5 bis et 6 avec les applications numériques correspondantes. La solution est $[1\bar{2}1]$.

On observera que la démarche suivie dans les exercices 4 à 7 est applicable à tous les systèmes y compris au système triclinique.

• Exercice 8 : Plans atomiques et indices de Miller : application au lithium

Le réseau de Bravais du lithium est cubique centré, de maille « a » = 3,48 Å.

a) En supposant que les atomes (assimilés à des sphères) sont en contact le long des rangées [111], représenter la distribution de ces atomes suivant respectivement les faces (100), (110), (111) et (201).

b) Pour chacun des édifices à 2 dimensions ainsi représentés, préciser la direction et le module des vecteurs de base $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la maille élémentaire ainsi que la valeur de l'angle γ.

c) Donner la valeur numérique de la concentration atomique et de la densité massique du lithium $(A(Li) \cong 7)$.

Solution :

a) Par définition, les intersections P, Q et R du plan (hkl) avec les vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ du réseau direct sont telles que : $\overrightarrow{OP} = \frac{\vec{a}}{h}$; $\overrightarrow{OQ} = \frac{\vec{b}}{k}$; $\overrightarrow{OR} = \frac{\vec{c}}{l}$ (voir aussi Fig. 9 ex. 10). Quand un indice est nul, l'intersection avec l'axe correspondant est rejetée à l'infini. Les plans concernés par cet exercice sont représentés en haut de la Fig. 6.

Les atomes étant en contact le long de la rangée [111], leur rayon est $r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$. On en déduit aisément la distribution (représentée en bas de la Fig. 6) des atomes selon les différentes faces.

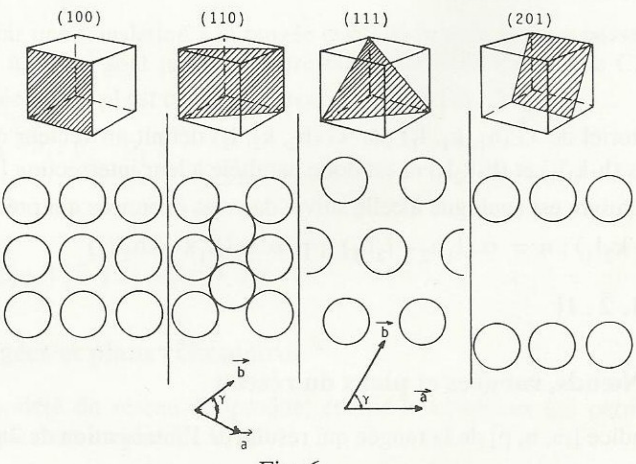


Fig. 6

b) Les vecteurs de base de la maille élémentaire relative aux différentes faces sont, respectivement :

$$(100)\ :\ |\vec{a}| = |\vec{b}| = a;\ \hat{\gamma} = 90°.\ (110)\ :\ |\vec{a}| = |\vec{b}| = a\sqrt{3}/2\ ;\quad \hat{\gamma} \approx 70°\ ;$$

$$(111)\ :\ |\vec{a}| = |\vec{b}| = a\sqrt{2}\ ;\ \hat{\gamma} = 60° \text{ ou } 120°\ .$$

$$(201)\ :\ |\vec{a}| = a;\ |\vec{b}| = a\sqrt{5}\ ;\ \hat{\gamma} = 90°\ .$$

On observera que la densité atomique superficielle décroît quand les indices h, k, l croissent (voir aussi Ex. IV 15).

Le taux de remplissage (t = 0,68) est évalué dans l'exercice suivant (Ex. n°9b).

c) Il y a 2 atomes (c.c) de lithium par cube (a^3).

$N(Li) \approx 4,7\ 10^{28}$ At/m^3.

La densité massique obéit à $\rho = \dfrac{NA}{\mathcal{N}}$ d'où $\rho \approx 546$ kg/m^3.

• Exercice 9 : Taux de remplissage

En assimilant les atomes d'un élément à des sphères dures de rayon r, calculer le taux maximal de remplissage « t » atteint quand cet élément cristallise dans une structure :

a) cubique simple; b) cubique centré; c) cubique à faces centrées; d) diamant; e) hexagonale compacte (on calculera au préalable le rapport c/a optimal).

Application numérique :

Les distances « d » entre proches voisins dans le magnésium (hexagonal compact), l'aluminium (cubique à faces centrées) et le silicium (structure diamant) sont respectivement égales à 3,2 Å, 2,86 Å et 2,35 Å. En déduire la (les) dimension(s) du (des) paramètre(s) cristallin(s) a (et c).

Solution :

Soit r le rayon des sphères dures et « a » l'arête des cubes :

a) Le cube est occupé par $8 \times \frac{1}{8} = 1$ sphère et a = 2r d'où

$$t = \pi/6 = 0,524 \qquad t = 0,524.$$

b) Les sphères sont au contact le long des diagonales principales du cube donc $a\sqrt{3} = 4r$, en outre le cube contient 2 sphères d'où

$$t = \pi\sqrt{3}/8 = 0,68 \qquad t = 0,68.$$

c) Les sphères sont au contact le long des diagonales des faces du cube donc $a\sqrt{2} = 4r$ et le cube contient $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8}$ sphères soit 4 sphères d'où

$$t = \pi\sqrt{2}/6 = 0,74 \qquad t = 0,74.$$

d) La distance des 2 atomes constituant le motif (en 000 et 1/4 1/4 1/4) est donc $a\sqrt{3}/4 = 2r$ et 8 atomes sont contenus dans le volume a^3 (ordre 4 avec 2 atomes par motif) d'où

$$t = \pi\sqrt{3}/16 = 0,34 \qquad t = 0{,}34.$$

e) Dans la maille élémentaire (fig. 7) les atomes en 000(O), 100(A), 110(B) et 2/3 1/3 1/2 (C) sont distribués aux sommets d'un tétraèdre, de côté « a » qui est régulier quand le rapport c/a est optimal.

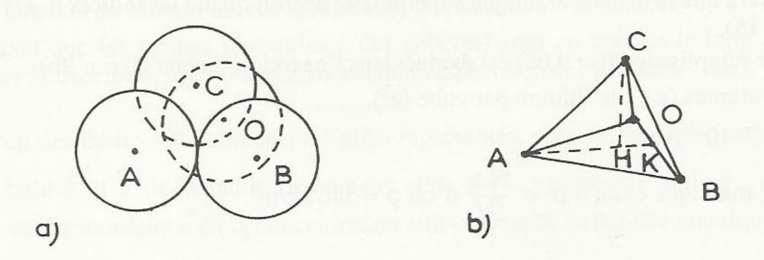


Fig. 7

Dans ce cas $AH = \frac{2}{3}AK = \frac{2}{3}a \sin 60° = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ et la hauteur $CH = \frac{a\sqrt{2}}{3}$.

Or $h = \frac{c}{2}$, d'où la valeur optimale du rapport $\frac{c}{a}$ dans l'empilement hexagonal compact :

$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63$; *c/a = 1,63.*

La maille de la Fig. 1h contient $\frac{12}{6} + 3 + \frac{2}{2} = 6$ atomes et a = 2r, le taux de remplissage est donc :

$$t = \pi/3\sqrt{2} = 0,74 \qquad t = 0{,}74.$$

On vérifie ainsi qu'il y a deux manières de minimiser le volume occupé par des sphères dures : la structure cubique à faces centrées et la structure hexagonale compacte; elle conduisent toutes les deux au même taux de remplissage optimal (t = 0,74) car elles ne diffèrent en réalité (voir figure 8) que par la façon de disposer les sphères de la 3ème couche.

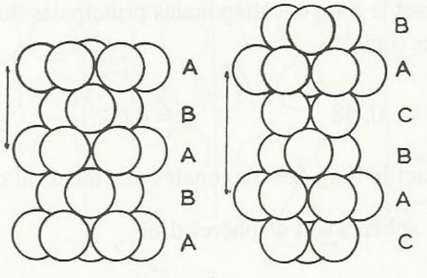


Fig. 8 – Empilement hexagonal compact (à gauche) et cubique à faces centrées (à droite).

Application numérique :

Mg : $d = 2r = a = 3{,}2$ Å, $c = 3{,}2\sqrt{8/3} = 5{,}23$ Å

Al : $d = 2r = a\sqrt{2}/2$ d'où $a = 4{,}04$ Å

Si : $d = 2r = a\sqrt{3}/4$ d'où $a = 5{,}43$ Å.

- **Exercice 10 : Propriétés du réseau réciproque**

a) Montrer que tout vecteur du réseau réciproque $\vec{G}_{hkl} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ est perpendiculaire aux plans de mêmes indices (h, k, l) de l'espace direct.

b) Montrer que la distance d_{hkl} entre 2 plans (h, k, l) consécutifs est inversement proportionnelle à $|\vec{G}_{hkl}|$.

c) En déduire l'expression de d_{hkl} :
- pour un réseau cubique simple,
- pour un réseau orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$).

- ***Solution :***

a) Par définition, les intersections du plan (h, k, l) avec les vecteurs de base du réseau direct sont (voir fig. 9) : $P(\frac{a}{h}, 0, 0)$, $Q(0, \frac{b}{k}, 0)$, $R(0, 0, \frac{c}{l})$.

Le vecteur $\overrightarrow{PQ}$ contenu dans le plan (hkl) obéit à la relation $\overrightarrow{PQ} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}$ et le produit

$\vec{G}_{hkl} \cdot \overrightarrow{PQ} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}\right)$ est nul car (définitions de $\vec{G}$) :

$$\vec{A} \cdot \vec{a} = \vec{B} \cdot \vec{b} = \vec{C} \cdot \vec{c} = 2\pi \text{ et } \vec{A} \cdot \vec{b} = \vec{A} \cdot \vec{c} = \vec{B} \cdot \vec{a} = 0.$$

$\vec{G}_{hkl}$ est donc perpendiculaire à $\overrightarrow{PQ}$ et on démontrerait de même que $\vec{G}_{hkl}$ est perpendiculaire à $\overrightarrow{PR}$: il est perpendiculaire au plan (h, k, l).

b) La distance interéticulaire d_{hkl} est représentée par la longueur OH sur la figure 9.

$\overline{OH}$ est perpendiculaire au plan (h, k, l) et est donc parallèle à $\vec{G}_{hkl}$; en considérant $O\vec{H}$ comme la projection de $\overrightarrow{OP}$ sur $\vec{G}_{hkl}$, on obtient

$$|\vec{G}_{hkl}| \cdot d_{hkl} = \vec{G}_{hkl} \cdot \overrightarrow{OP} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})(\vec{a}/h) = 2\pi$$

d'où $d_{hkl} = 2\pi/|G_{hkl}|$.

c) A partir de la définition du réseau réciproque

$$\left(\vec{A} = 2\pi\frac{\vec{b}\wedge\vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi(\vec{c}\wedge\vec{a})}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}, \quad \vec{C} = \frac{2\pi(\vec{a}\wedge\vec{b})}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}\right)$$

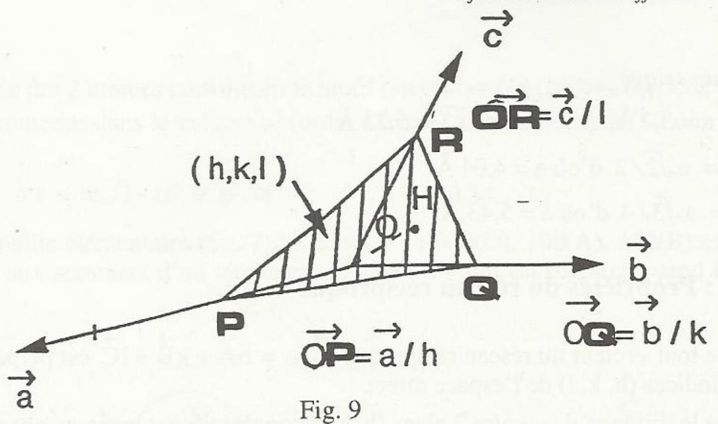


Fig. 9

on obtient, dans un système de coordonnées rectangulaires, les relations suivantes :

$$\vec{A} = \frac{2\pi\vec{a}}{a^2}, \quad \vec{B} = \frac{2\pi\vec{b}}{b^2}, \quad \vec{C} = \frac{2\pi\vec{c}}{c^2}$$

d'où $$G^2_{hkl} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})^2 = 4\pi^2\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right).$$

Si le réseau est orthorhombique $\rightarrow d_{hkl} = \dfrac{2\pi}{|G_{hkl}|} = \dfrac{1}{\left(\dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2}{b^2} + \dfrac{l^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}$.

Si le réseau est cubique ($a^2 = b^2 = c^2$) $\rightarrow d_{hkl} = \dfrac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}$.

• Exercice 10 bis : Distances entre plans réticulaires

1°) A partir

a) de la définition puis

b) d'une propriété du réseau réciproque, donner l'expression de la distance d(h, k, l) entre les plans réticulaires (hkl) d'un réseau cubique d'arête a, puis d'un réseau orthorhombique ($a \neq b \neq c$).

2°) Classer dans chacun des deux cas les 8 premières distances par ordre décroissant en ne considérant pour le réseau cubique que les plans non équivalents.

On prendra a = 3 Å, b = 4 Å ; c = 5 Å pour le réseau orthorhombique.

Solution :

1°) a) Dans un repère orthonormé, la distance entre 2 plans parallèles d'équation $Ax + By + Cz + D_1 = 0$ et $Ax + By + Cz + D_2 = 0$ est $\delta = |D_1 - D_2| / \sqrt{A^2 + B^2 + C^2}$.

L'équation du plan (hkl) le plus proche de l'origine dans le réseau orthorhombique est (voir résumé de cours I n°3) :

$$(h/a)\,x + (k/b)\,y + (l/c)\,z - 1 = 0 \text{ d'où}$$

$$d\,(h,k,l) = 1/\,[\,(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2\,)\,]^{1/2} \quad \text{soit}$$

$$d\,(h,k,l) = a/\,(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad \text{pour le réseau cubique.}$$

b) On retrouve aisément les résultats ci-dessus en utilisant la relation $d\,(h,k,l)\cdot G\,(h,k,l) = 2\pi$ avec $\vec{G}\,(h,k,l) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$.

- Voir Ex. I. 10 pour les détails.

2°) Pour le réseau cubique, il suffit de classer la quantité $h^2 + k^2 + l^2$ par ordre croissant.

D'où (100) ; (110) ; (111) ; (200) ; (210) ; (211) ; (220) ; (300) et (221).

Pour le réseau orthorhombique : (001) ; (010) ; (011) ; (100) ; (101) ; (002) ; (110) ; (111) ; séquence qui se déduit des valeurs de $|\vec{G}|$ croissantes.

• Exercice 11 : Angles entre plans réticulaires

Dans un réseau cubique, donner l'expression de l'angle Φ entre les plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2). Vérifier le résultat pour les plans (100) et (110).

- ***Solution :***

L'angle entre les plans (h_1, k_1, l_1) et (h_2, k_2, l_2) n'est autre que, dans l'espace réciproque, l'angle Φ entre $G(h_1, k_1, l_1)$ et $G(h_2, k_2, l_2)$ (voir R de C II n°3).

Il suffit donc d'évaluer le produit scalaire $\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2 = G_1 \cdot G_2 \cos\Phi$. En explicitant

$$\vec{G}_1 = h_1\vec{A} + k_1\vec{B} + l_1\vec{C} \quad \text{et} \quad \vec{G}_2 = h_2\vec{A} + k_2\vec{B} + l_2\vec{C},$$

on obtient :

$$\cos\Phi = \frac{(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2)}{(h_1^{\,2} + k_1^{\,2} + l_1^{\,2})^{\frac{1}{2}}\,(h_2^{\,2} + k_2^{\,2} + l_2^{\,2})^{\frac{1}{2}}}$$

Appliqué aux plans (100) et (110), on trouve effectivement $\cos\Phi = \sqrt{2}/2$ soit $\Phi = 45°$.

• Exercice 12 : Volumes dans l'espace réciproque

On considère successivement les réseaux directs (cubiques) suivants : c.s ; c.c. ; c.f.c. (tous d'arête « a ») et les réseaux réciproques associés. Dans cet espace réciproque, évaluer le volume des mailles élémentaires (ordre 1) correspondantes.

- ***Solution :***

α) c.s. Réseau réciproque $V = (2\,\pi/a\,)^3$.

β) c.c. Dans l'espace direct, la maille cubique est d'ordre 2. Son volume est donc (résumé de cours) $v = a^3/2$

Le réseau réciproque d'un c.c est c.f.c (ordre 4) avec une maille d'arête $2 \cdot (2\pi/a)$ d'où $V = (1/4)\,(4\pi/a)^3 = 2 \cdot (2\pi/a)^3$.

γ) c.f.c. Dans l'espace direct, la maille cubique est d'ordre 4 : $v = a^3/4$. Dans l'espace réciproque la maille d'ordre 2 (c.c) a pour arête $2\,(2\pi/a)$ d'où $V = 4\,(2\pi/a)^3$.

Note : Sur ces cas particuliers, on vérifie la relation générale $v \cdot V = (2\pi)^3$.

- **Exercice 13 : Réseau réciproque d'un réseau cubique à faces centrées**

Construire le réseau réciproque du réseau cubique à faces centrées
a) à partir des définitions,
b) en utilisant le facteur de structure

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp\left[-i2\pi\,(hu_j + kv_j + lw_j)\right] \quad .$$

- ***Solution :***

a) A partir des définitions, *il faut* considérer la maille *fondamentale rhomboédrique* dont les vecteurs de base a', b', et c' obéissent aux relations suivantes (voir figure 3 - exercice n°I - 1) :

$$\vec{a}' = (\vec{x} + \vec{y})\,(a/2) \;;\; \vec{b}' = (\vec{y} + \vec{z})\,(a/2) \;;\; \vec{c}' = (\vec{z} + \vec{x})\,(a/2).$$

Le volume de cette maille élémentaire est tel que $V = a^3/4$ (puisque la maille c.f.c. est d'ordre 4) et les vecteurs de translation du réseau réciproque sont donnés par ($\vec{A} = 2\pi\vec{b}'\Lambda\vec{c}'/V$) :

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}), \quad \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z}), \quad \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z}).$$

Ce sont les vecteurs fondamentaux d'un réseau cubique centré.

b) Les conditions de diffraction par le réseau direct imposent au vecteur de diffusion $\overrightarrow{\Delta k}$ d'être égal à un vecteur du réseau réciproque $\vec{G}$ (h, k, l) et la présence d'atomes identiques à l'intérieur de la maille (par l'intermédiaire du facteur de structure) « efface » certaines de ces réflexions.

Pour construire le réseau réciproque d'un réseau de Bravais donné, on pourra donc considérer le réseau réciproque de la maille multiple choisie en effaçant dans l'espace réciproque les nœuds correspondant aux réflexions interdites (liées à la présence de nœuds supplémentaires dans l'espace direct). Ainsi dans le cas du réseau c.f.c., F (hkl) est tel que :

$$F(h, k, l) = f\,\{1 + \exp{-i\pi\,(k + l)} + \exp{-i\pi\,(k + h)} + \exp{-i\pi\,(h + l)}\} \;,$$

il est nul quand h, k et l n'ont pas la même parité ; les réflexions du type 100 et 110 sont interdites et en effaçant dans l'espace réciproque les points correspondants il ne subsiste qu'un réseau cubique centré de côté $4\pi/a$.

Remarque :

Il s'agit d'effacer les réflexions liées à l'existence de nœuds du réseau primitif contenus dans la maille multiple considérée et non d'effacer toutes les réflexions interdites. Par exemple le réseau

réciproque du diamant reste cubique centré (réseau direct cfc) bien que la position d'un atome en position 1/4, 1/4, 1/4 chimiquement identique mais non équivalent à celui qui se trouve en 0, 0, 0, interdise les réflexions pour lesquelles h + k + l = 4n + 2 (telles que la réflexion 200 : voir Pb 1).

• Exercice 14 : Zones de Brillouin des réseaux c.c. et c.f.c.

Construire les zones de Brillouin de ces deux réseaux.

Solution :

- Le réseau réciproque d'un réseau c.c. est un réseau c.f.c. qui aura pour maille $2 \cdot 2\pi/a$ avec des nœuds au centre des faces, ce qui revient à considérer les seules réflexions du c.s. telles que h + k + l pair : 110, 200, etc. Les plans médiateurs entre le centre Γ (000) et les nœuds du type 110 (nœuds représentés par un point noir sur la Fig. 10 a) suffisent à définir la première zone de Brillouin et ces plans passent par les points de type N de coordonnées $\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0$. Ces mêmes plans passent par les points de type H et P. En H, passent aussi les plans médiateurs entre Γ et les nœuds du type 200, plans qui délimitent le cube représenté Fig. 10 a. Les points P, eux, sont à mi-distance entre Γ et les nœuds 111 qui n'appartiennent pas au réseau réciproque. La première zone de Brillouin ainsi construite est un dodécaèdre régulier.

- Le réseau réciproque du réseau c.f.c. est c.c. de maille $2 \cdot 2\pi/a$ (les seules réflexions autorisées sont telles que h, k, l de même parités 111, 200, etc.). Les nœuds de type 111 permettent de construire le cube (en tirets la Fig. 10b) qui, avec le point Γ au centre, constituent un réseau cubique centré de maille $2 \cdot 2\pi/a$. Les intersections des huit plans médiateurs entre l'origine et les nœuds de type 111 conduisent à la constitution de huit hexagones réguliers centrés sur des points de type L car ces plans médiateurs sont tronqués par les six plans médiateurs entre Γ et les nœuds de type 200, d'où l'apparition de carrés centrés en X. La première zone de Brillouin est un cuboctaèdre régulier.

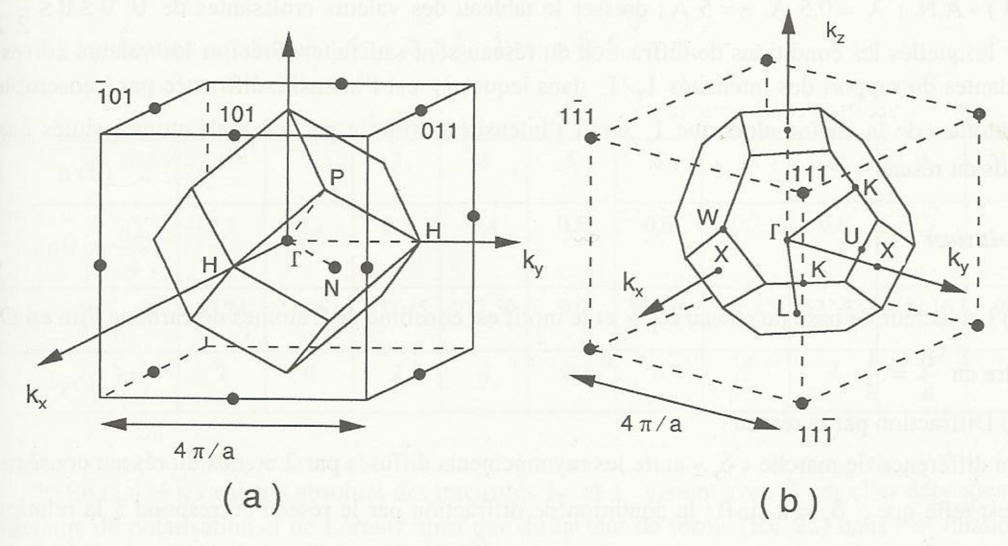


Fig. 10

• Exercice 15 : Diffraction des rayons X par une rangée atomique

On considère la chaîne linéaire d'atomes de carbone représentée sur la figure 11 et dont la structure pourrait être celle d'une chaîne d'hydrocarbures possédant des liaisons simples et doubles alternées -C = C - C = C - C = C - C = .

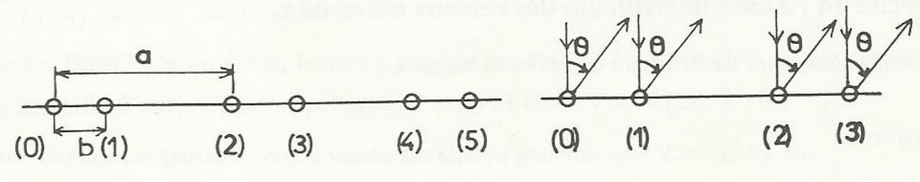


Fig. 11 et Fig. 12

a) Quel est le vecteur de base du réseau ?

Quelle est la composition du motif ?

Préciser avec les notations habituelles la position des atomes du motif quand $b = \frac{a}{4}$.

b) On éclaire cette chaîne à incidence normale avec une radiation X monochromatique λ .

α) - Après avoir évalué la différence de marche entre les rayonnements diffusés dans l'angle θ par l'atome situé à l'origine (O) et l'atome placé en position (2), indiquer pour quelles valeurs particulières de θ (ou d'une de ses fonctions trigonométriques) on observerait des taches de diffraction dans l'hypothèse où la chaîne ne comporterait que des atomes pairs (diffraction par le réseau).

- Montrer que l'addition des atomes impairs accentue l'intensité diffractée dans certaines directions tandis qu'elle la fait disparaître dans d'autres directions (toujours dans l'hypothèse où $b = \frac{a}{4}$).

Retrouver ce résultat à l'aide du facteur de structure.

β) - A.N. : $\lambda = 0{,}5$ Å, $a = 5$ Å ; dresser le tableau des valeurs croissantes de $\theta\left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}\right)$ pour lesquelles les conditions de diffraction du réseau sont satisfaites. Préciser les valeurs correspondantes du rapport des intensités I_T/I_r dans lequel I_T est l'intensité diffractée par l'ensemble des atomes de la chaîne alors que I_r serait l'intensité diffractée par les seuls atomes situés aux nœuds du réseau.

Solution :

a) Le vecteur de base du réseau est $\vec{a}$ et le motif est constitué de 2 atomes de carbone l'un en O, l'autre en $\frac{b}{a} = \frac{1}{4}$.

b) Diffraction par le réseau :

La différence de marche « δ_r » entre les rayonnements diffusés par 2 nœuds du réseau consécutifs est telle que : $\delta_r = a \sin\theta$; la condition de diffraction par le réseau correspond à la relation $\delta_r = a \sin\theta = n\lambda$ (on se méfiera des automatismes qui consisteraient à écrire, sans réfléchir, la relation de Bragg sous la forme habituelle $2\,d \sin\,\theta = n\lambda$).

Les raies de diffraction par le réseau sont donc données par $\theta = \text{Arc}\sin(n\lambda/a)$.

• Diffraction par le motif :

La différence de marche « δ_m » entre les rayonnements diffusés par les 2 atomes du motif dans une même maille est telle que $\delta_m = b\sin\theta = \frac{a}{4}\sin\theta$.

α) Le second système d'interférences se combine avec le premier de telle manière que, quand $\delta_m = n'\lambda\left(\sin\theta = \frac{4n'\lambda}{a}\right)$, les taches de diffraction du réseau sont renforcées (leur intensité quadruple) par la diffraction du motif alors que le système d'interférences résultant est détruit quand les valeurs de θ sont telles que $\delta_m = \left(\frac{2n'+1}{2}\right)\lambda$. Dans les autres cas (n impair) l'intensité résultante sera doublée car le déphasage entre les systèmes interférentiels est de $\pm\frac{\pi}{2}$.

On peut obtenir ce résultat à partir de l'expression générale du facteur de structure

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left[-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right],$$

expression qui se réduit ici (une dimension et avec $x_j = 0,\ 1/4$) à :

$$F(h) = f_0 + f_{1/4}\exp{-i}\left(\frac{\pi}{2}h\right) \quad \text{avec } f_0 = f_{1/4} \text{ (atomes identiques).}$$

Pour $h(n) = 4k$: $F(h) = 2f_0$, $I_T = 4I_r$.

Pour $h(n) = (2k+1)\cdot 2$: $F(h) = 0$, $I_T = 0$.

Pour $h(n) = \text{impair}$: $F(h) = f_0(1 \pm i)$, $I_T = 2I_r$.

β) Application numérique : $\lambda = 0{,}5\,\text{Å}$, $\lambda/a = 0{,}1$.

n (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\sin\theta = \frac{n\lambda}{a}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
θ	5°,74	11°,53	17°,45	25°,50	30°	36°,86	44°,42	53°,13	64°,16	90°
I_T/I_r **	2	0	2	4	2	0	2	4	2	0

** En réalité les valeurs absolues des intensités I_T et I_r varient avec θ car elles dépendent des facteurs de polarisation et de Lorentz ainsi que du facteur de forme (Ex. 22) mais l'évaluation de leur rapport se référant au même angle de diffusion, est correct.

(...Ex. III. 1)

• Exercice 16 : Largeur des taches de diffraction d'une rangée atomique de longueur finie

On reprend l'exercice précédent en considérant désormais que la chaîne linéaire d'atomes a une longueur finie comportant N motifs.

a) Quelle est l'expression de l'intensité diffusée par le réseau seul en fonction de θ ?

b) Même question mais en prenant en compte l'ensemble de l'édifice cristallin (réseau + motif) et dans l'hypothèse où b = a/4.

c) A. N. : $\lambda = 0{,}5$Å a = 5Å N = 10.

Quelle est la largeur angulaire de la première réflexion (n = 1) ?

Solution :

a) Si on néglige, comme précédemment, la variation en fonction de θ des facteurs de polarisation, de diffusion de Lorentz (voir [15a] p. 134 et 242) et du facteur de diffusion atomique (cf. Ex. 22), on se trouve confronté au problème, classique en optique, de la composition de N ondes de même amplitude. En prenant l'origine des phases sur l'atome initial, on obtient donc pour l'amplitude résultante :

$$A = \sum_{0}^{N-1} f\exp - i\frac{2\pi n\delta_r}{\lambda} \qquad \text{avec } \delta_r = a \sin\theta$$

Ceci conduit à l'évaluation de la somme d'une série géométrique de progression $\exp-i\dfrac{2\pi\delta_r}{\lambda}$ soit $\exp-i\varphi$ avec $\varphi = 2\pi a\sin\dfrac{\theta}{\lambda}$

$$I_R = AA^x = ff^x \cdot \frac{\sin^2\frac{N\varphi}{2}}{\sin^2\frac{\varphi}{2}} = ff^x\frac{\sin^2\left(\pi Na \sin\frac{\theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi a \sin\theta}{\lambda}\right)}.$$

Les maxima principaux correspondent aux valeurs de θ qui annulent simultanément le numérateur et le dénominateur soit

$$\frac{\pi Na \sin\theta}{\lambda} = n'\pi \quad \text{et} \quad \frac{\pi a \sin\theta}{\lambda} = n\pi\,;$$

Cette dernière condition, qui est la plus restrictive, n'est autre que la condition de diffraction ($n\lambda = a \sin\theta$) et les intensités correspondantes seront données par $I_r = ff^xN^2$ (et donc proportionnelles au carré du nombre de motifs diffusants).

Par contre les intensités diffusées sont strictement nulles lorsque $\sin\theta = \dfrac{n'\lambda}{Na} \neq \dfrac{n\lambda}{a}$; l'allure de la variation de l'intensité diffusée par le réseau en fonction de sin θ est indiquée sur la figure 13a.

On constate qu'une réflexion d'ordre « n » s'inscrit principalement dans un intervalle angulaire tel que : $\left(\dfrac{nN-1}{N}\right)\dfrac{\lambda}{a} < \sin\theta_n < \left(\dfrac{nN+1}{N}\right)\dfrac{\lambda}{a}$ et que la largeur angulaire de la tache de diffraction correspondante est inversement proportionnelle au nombre N de motifs éclairés.

b) Si on considère les ondes diffusées par tous les atomes du cristal (réseau + motif), on obtient pour l'amplitude résultante (en prenant toujours l'origine des phases sur l'atome initial) :

$$A = f\exp-i\left(2\pi\cdot 0\frac{\delta_r}{\lambda}\right) + f\exp-i\left(2\pi\frac{\delta_m}{\lambda}\right) + f\exp-i\left(2\pi\cdot 1\frac{\delta_r}{\lambda}\right) + f\exp-i\left[\frac{2\pi(\delta_r+\delta_m)}{\lambda}\right]$$

$$+ \dots \exp-i\left[\frac{2\pi(N-1)\,\delta_r}{\lambda}\right] + f\exp-i\left[\frac{2\pi(N-1)\,(\delta_r+\delta_m)}{\lambda}\right].$$

D'où l'expression $A = f\left[1+\exp\left(-i\frac{2\pi\delta_m}{\lambda}\right)\right]\sum_0^N \exp\left(-i\frac{2\pi n\delta_r}{\lambda}\right)$, dans laquelle le terme entre crochets n'est autre que celui qui conduit au facteur de structure $[F(h) = f + f\exp-i\frac{\pi}{2}h]$ quand on se trouve en position sélective de Bragg pour le réseau : $\delta_m = \frac{a}{4}\sin\theta$ et $a\sin\theta = h\lambda$.

L'intensité résultante I sera donc donnée par :

$$I = AA^x = ff^x \cdot 4\cos^2\left(\frac{\pi a\ \sin\theta}{4\lambda}\right)\frac{\sin^2\left(\frac{\pi Na\ \sin\theta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi a\ \sin\theta}{\lambda}\right)}.$$

L'intensité diffusée par le réseau se trouve modulée par la composition du motif ; l'évolution du terme modulateur $4\cos^2\left(\frac{\pi a\ \sin\theta}{4\lambda}\right)$ est représentée sur la figure 13b et le résultat final est indiqué sur la figure 13c.

c) Pour la réflexion n = 1 et en négligeant les variations lentes introduites par la modulation du motif, on constate que la largeur à mi-hauteur de la réflexion correspondante est de l'ordre $\frac{\lambda}{Na}$ soit $\Delta(\sin\theta) \cong \Delta\theta = 10^{-2}$ radian.

La largeur angulaire des taches de diffraction est inversement proportionnelle au nombre de motifs composant le cristal linéaire.

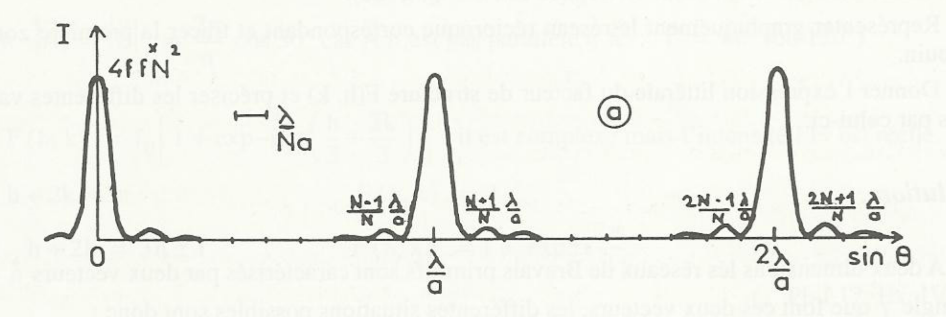


Fig. 13a – Intensité diffusée par le réseau.

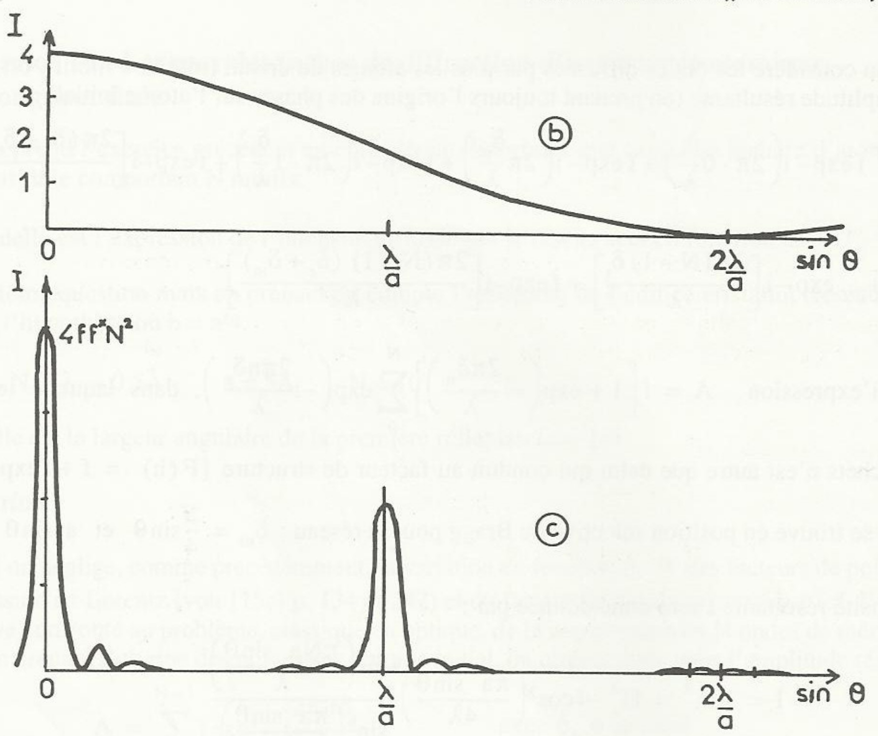


Fig:13b : Modulation introduite par le motif : $4\cos\left(\frac{\pi a\sin\theta}{4\lambda}\right)^2$

Fig. 13c : Intensité résultante (réseau + motif)

• Exercice 17 : Réseaux de Bravais à deux dimensions: application au graphite

a) A partir de considérations géométriques élémentaires, dresser la liste des 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions.

b) Le graphite est un cristal lamellaire dans lequel les atomes de carbone sont, pour une couche donnée, distribués aux sommets d'hexagones réguliers (de côté d) s'emboîtant les uns dans les autres pour former une structure en nid d'abeille. Caractériser cet édifice par son réseau de Bravais et son motif (voir aussi la définition donnée Ex. n°3 Q. n° 2c).

c) Représenter graphiquement le réseau réciproque correspondant et tracer la première zone de Brillouin.

d) Donner l'expression littérale du facteur de structure F(h, k) et préciser les différentes valeurs prises par celui-ci.

Solution :

a) A deux dimensions les réseaux de Bravais primitifs sont caractérisés par deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ et l'angle γ que font ces deux vecteurs, les différentes situations possibles sont donc :

$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$ *système oblique.*

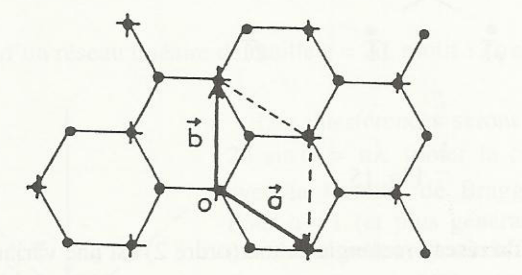
$a \neq b$ $\quad\gamma = 90°\quad$ *système rectangulaire.*

$a = b$ $\quad\gamma = 120°\quad$ *système hexagonal.*

$a = b$ $\quad\gamma = 90°\quad$ *système carré*

Les réseaux de Bravais multiples des précédents ne peuvent être que centrés et donc d'ordre 2 ; or un réseau hexagonal centré peut être décrit par un réseau hexagonal simple et un réseau carré centré peut être décrit sans réduction de symétrie par, un réseau « carré simple ». A deux dimensions, le seul réseau multiple est donc le *réseau rectangle centré* (voir note finale).

b) La distribution des atomes de carbone dans le plan d'une couche est représentée sur la figure 14.



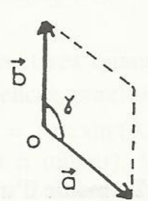


Fig. 14

Après avoir choisi arbitrairement l'origine sur un atome (O), on constate que les autres nœuds du réseau (lieu des points d'où l'on voit le même environnement chimique qu'à l'origine *avec la même orientation*) ne sont pas confondus avec la position géométrique de tous les atomes mais seulement avec la position d'un atome sur deux pris en alternance (repérés par + sur la figure). La maille élémentaire à la forme d'un losange ($a = b = d\sqrt{3}$, $\gamma = 120°$) qui appartient au système hexagonal et le motif est constitué de 2 atomes de carbone l'un en 0, 0 et l'autre en 1/3, 2/3 (ou 2/3, 1/3).

c) Le réseau réciproque est défini par les relations données au R. de C. § II.3 soit :

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{B} = 2\pi \ ; \quad \vec{a} \cdot \vec{B} = \vec{b} \cdot \vec{A} = 0$$

soit $|\vec{A}| = |\vec{B}| = \dfrac{2\pi}{a}$ cos 30° car $\vec{A}$ n'est pas parallèle à $\vec{a}$; $\hat{\Gamma} = 60°$ (ou 120°)

d) $F(h, k) = f_0\left[1 + \exp{-i2\pi\left(\dfrac{h}{3} + \dfrac{2k}{3}\right)}\right]$; il est complexe mais l'intensité FF^x est réelle.

Si $h + 2k = 3n$ $\quad,\quad$ $F(h, k) = 2$.

Si $h + 2k = 3n \pm 1$ $\quad,\quad$ $F(h, k) = 1 + \exp{\pm i\dfrac{2\pi}{3}}$

(... Pb I 12, Ex. IV 14b)

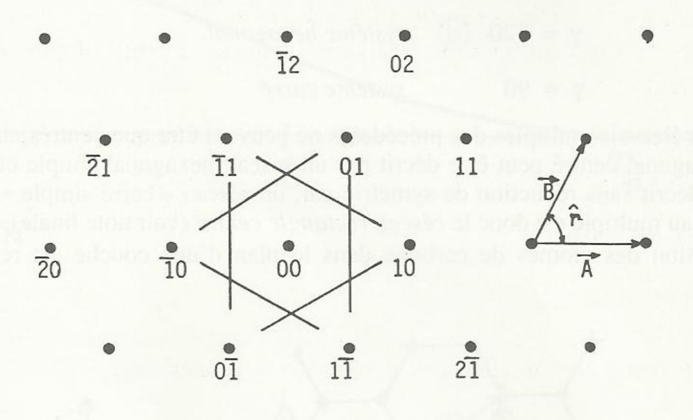


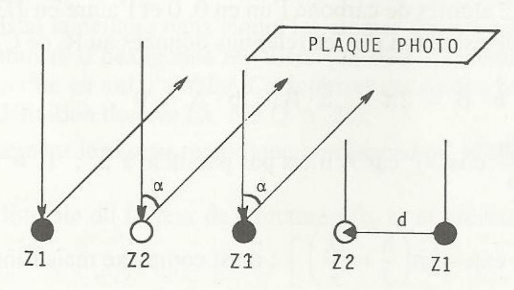
Fig. 15

Note finale : La maille d'ordre 1 du réseau rectangle centré (ordre 2) est une variante du système oblique ($a \neq b$; $\gamma \neq 90°$) appelée losange ($a = b$; $\gamma \neq 90°$ et 120°).

Elle est représentée Fig. 5b (Ex . I. 3) et Fig. 6, face (110) (Ex .I. 8).

• Exercice 18 : Construction d'Ewald et facteur de structure d'une rangée

On considère une rangée infinie d'atomes équidistants, d, alternativement de l'espèce Z_1 et de l'espèce Z_2 . On éclaire cette rangée à incidence normale à l'aide d'une radiation de longueur d'onde λ et l'on détecte les rayons diffusés par réflexion à l'aide d'une plaque photo (percée d'un trou) perpendiculaire au faisceau incident (voir Fig. ci-après).



1°) A partir de considérations géométriques simples, évaluer numériquement les angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, .., qui correspondent à des interférences constructives (évaluation de α croissant et limitée au plan d'incidence). Donner les expressions des amplitudes correspondantes A_1, A_2, A_3.

On prendra $\lambda = 2d/3$.

2°) Retrouver les résultats ci-dessus à l'aide de la construction (graphique) d'Ewald. On raisonnera donc dans l'espace réciproque et on signale que le réseau réciproque d'un réseau à une dimen-

sion se réduit à un réseau de plans (et non de nœuds) d'abscisses $n\vec{A}$ (n entier ><0). Il s'agit donc de représenter la trace de ces plans et par leur intersection avec la sphère d'Ewald ($\lambda = 2d/3$), on déterminera la direction des rayons diffusés (et ainsi $\alpha_1, \alpha_2 ...$) dont l'amplitude sera évaluée à l'aide du facteur de structure.

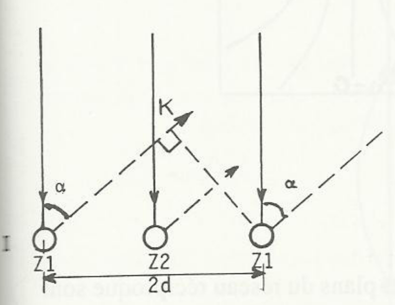
Sur la même construction, on mettra en évidence les angles θ de Bragg et les vecteurs $\overrightarrow{\Delta k}$.

3°) Donner l'allure du diagramme observé sur la plaque photographique.

4°) Reprendre l'ensemble des questions ci-dessus dans l'hypothèse où tous les atomes sont identiques (et équidistants de d).

Solution :

1°) Il s'agit d'un réseau linéaire de maille a = 2d, motif : Z_1 en O et Z_2 en 1/2.



Les interférences seront constructives quand $IK = n\lambda$ soit $2d \sin\alpha = n\lambda$ (noter la coincidencce purement *accidentelle* avec la formule de Bragg). $\alpha_1 = \text{Arc}\sin(\lambda/2d) = 19°5$. Pour n = 1 (et plus généralement n impair), la différence de marche entre les rayons diffusés par 2 atomes Z_1 et Z_2 consécutifs est $(2n+1)\lambda/2$ (déphasage $(2n+1)\pi$) et l'amplitude $A_1 \propto Z_1 - Z_2$.

Les autres valeurs numériques sont : $\alpha_2 = 41°8\ (A_2 \propto Z_1 + Z_2)$; $\alpha_3 = 90°\ (A_3 \propto Z_1 - Z_2)$.

2°) La sphère d'Ewald est définie par son rayon k_0 ($k_0 = 2\pi/\lambda = 3\pi/d$) et la position de son centre C (que l'on déduit de l'origine de l'espace réciproque en sachant que $\vec{k}_0$ est // à la direction des rayons incidents). Les nœuds de l'espace réciproque (à 3d) se réduisent ici (1d) à des plans caractérisés par des translations $\vec{T} = n\vec{A}$ avec $\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\vec{u}_a$ (Pour démontrer ce résultat, il suffit de considérer les définitions données dans le résumé de cours et faire tendre $\vec{b}$ et $\vec{c}$ vers l'infini pour constater que $\vec{B}$ et $\vec{C}$ tendent vers zéro ; les nœuds du réseau réciproque se resserrant en plans $\perp$ à $\vec{A}$).

Après avoir noté qu'ici $|\vec{A}| = 2\pi/2d$, il est aisé d'obtenir la construction représentée sur la Fig. 16a. On observera que, parce que le réseau réciproque est formé de plans, l'intersection de la sphère d'Ewald avec ces plans est obligatoire (dès lors que $\lambda < 2d$) et les conditions de diffraction sont toujours remplies alors que cette situation est improbable quand il s'agit d'un réseau réciproque formé de points (à 3d pour une radiation monochromatique et une incidence quelconque). On notera aussi l'existence de réflexions symétriques ($\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$) et des diffractions observables par transmission (quand $\vec{k}$ est dirigé vers le bas).

L'amplitude des interférences se déduit du facteur de structure qui se réduit ici à : $F(n) = f_{Z_1} + f_{Z_2}e^{-i\pi n}$.

Les plans « n » impair correspondent à des oppositions de phase et des intensités réduites.

Fig. 16

3°) Dans l'espace, les intersections de la sphère d'Ewald avec les plans du réseau réciproque sont des circonférences. Les vecteurs $\vec{k}$ (origine C) dont l'extrémité décrit ces circonférences satisfont aux conditions de Bragg. Le diagramme observé sur la plaque photographique (voir Fig. 16b) matérialise l'intersection des différents cônes (décrits par $\vec{k}$) avec le plan de la plaque.

Le diagramme est donc constitué de coniques qui sont ici des paraboles, l'intensité des paraboles paires ($n = \pm 2$) étant supérieure à celle des paraboles impaires ($n = \pm 1$). Noter aussi la droite de réflexion spéculaire correspondant à n = 0 sur la fig. 16c.

4°) Si on imagine que les atomes d'espèce Z_2 deviennent progressivement identiques aux atomes de l'espèce Z_1, on doit s'attendre à ce que les réflexions impaires ci-dessus s'éteignent pour ne laisser la place qu'à la réflexion 2 des questions précédentes. Ce résultat intuitif est cohérent avec la construction d'Ewald puisque le réseau direct a désormais pour maille d (et non 2d), et les seuls plans du réseau réciproque qui subsistent sont équidistants de $2\pi/d$ (et non π/d).Voir les plans d'indice pair sur la Fig. 16a.

Seules les paraboles n = 2 et n = –2 apparaîtront sur le cliché de diffraction avec la droite n = 0.

- **Exercice 18 bis : Facteur de structure d'une rangée au motif triatomique ; construction d'Ewald à incidence oblique (variante de l'ex. n° 18)**

On considère un cristal linéaire de maille « a » dont le motif est constitué d'un atome de l'espèce A en 0 et de 2 atomes de l'espèce B en 1/3 et 2/3. Expliciter le facteur de structure d'un tel cristal.

Ce cristal est éclairé à incidence oblique (i = 45 °) par une radiation de longueur d'onde λ (= a/4). A l'aide de la construction d'Ewald, représenter graphiquement et dans le plan d'incidence les directions de diffraction et indiquer le poids relatif des différentes intensités diffusées. Préciser la signifi-

cation physique du vecteur diffusé k dont l'extrémité s'appuie sur le plan du réseau réciproque passant par l'origine 0.

Solution :

L'édifice est représenté sur la figure de l'ex. II 2bis.

$F(h) = f_A + f_B e^{-i2\pi h/3} + f_B e^{i2\pi h/3}$ car $e^{-i4\pi h/3} = e^{i2\pi h/3}$

$F(h) = f_A + 2f_B \cos(2\pi h/3)$

$F(h) = f_A + 2f_B$ pour les réflexions telles que $h = 3n$

$F(h) = f_A - f_B$ pour les autres.

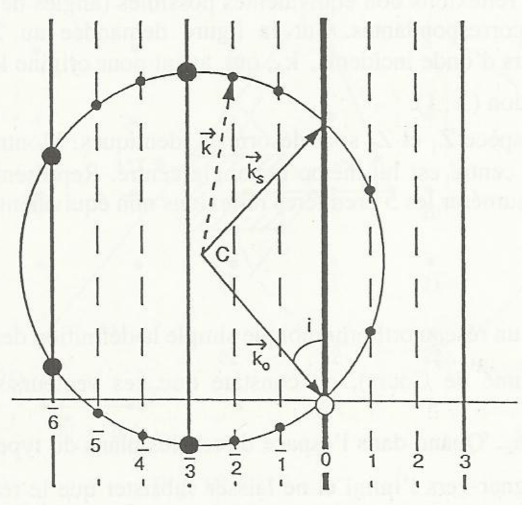


Fig. 17

Dans l'espace réciproque, voir figure 17, les traces des plans correspondants sont représentées en traits forts pour les réflexions fortes ($h = 3n$) et en tirets pour les réflexions faibles ($h \neq 3n$) sachant que $I(h) = F(h) \times F^X(h)$.

Les vecteurs $\vec{k}$ qui s'appuient sur le plan du réseau réciproque passant par l'origine (0) correspondent dans l'espace direct à une différence de marche nulle entre les ondes diffusées par les différents atomes de la rangée. Les interférences constructives existeraient même si les atomes étaient distribués de façon aléatoire (non périodique) le long de la rangée. Dans le plan incidence le faisceau correspondant est symétrique du faisceau incident. Il s'agit de la réflexion dite « spéculaire ». De plus les vecteurs k diffusés vers le haut correspondent à des expériences « par réflexion », ceux dirigés vers le bas à des expériences « par transmission ».

(... Ex. II 2 bis, III 2 bis)

• Exercice 19 : Réseau réciproque, zone de Brillouin et construction d'Ewald d'un cristal à 2 dimensions

On considère un édifice cristallin à 2 dimensions caractérisé par un réseau direct rectangulaire simple (a = 3 Å, b = 4 Å) et un motif composé d'un atome Z_1 en (0, 0) et un atome Z_2 en 1/2 1/2 (*cf.* Exercice n° I, 3 q. 2).

1°) En partant d'un édifice cristallin orthorhombique simple($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$), montrer que le réseau réciproque du réseau direct à deux dimensions est un faisceau de droites parallèles dont on représentera la trace dans le plan $\vec{A}, \vec{B}$, (dans la suite du problème, on raisonnera uniquement dans ce plan). Indexer les différents nœuds de l'espace réciproque et construire la lère zone de Brillouin.

2°) On éclaire cet édifice à l'aide d'un rayonnement de longueur d'onde λ dirigé suivant la rangée $[\bar{1}, 0]$ de l'espace direct. En utilisant la construction d'Ewald, préciser les indices des réflexions susceptibles d'être observées et indiquer la valeur numérique du ler angle de Bragg. On prendra $\lambda = 1,8 Å$.

3°) Dans le cas général d'un rayonnement de longueur d'onde et de direction quelconque, énumérer les 6 premières réflexions non équivalentes possibles (angles de Bragg croissants) en précisant les amplitudes correspondantes. Sur la figure demandée au 2°, représenter la trace de l'extrémité des vecteurs d'onde incidents, k_0, qui, ayant pour origine le nœud (0, 0) sont susceptibles d'exciter la réflexion $(\bar{1}, 1)$.

4°) Les atomes d'espèce Z_1 et Z_2 sont désormais identiques. Montrer que le réseau réciproque d'un réseau rectangle centré est lui-même rectangle centré. Représenter dans ce cas la première zone de Brillouin et énumérer les 5 premières réflexions non équivalentes autorisées.

Solution :

1°) En appliquant à un réseau orthorhombique simple la définition des vecteurs de base du réseau réciproque (voir Résumé de Cours), on constate que ces vecteurs sont tels que $\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\vec{u}_a$; $\vec{B} = \frac{2\pi}{b}\vec{u}_b$; $\vec{C} = \frac{2\pi}{c}\vec{u}_c$. Quand dans l'espace direct, les plans du type (0, 0, n) s'écartent les uns des autres pour s'éloigner vers l'infini et ne laisser subsister que le réseau bidimensionnel considéré, $c \to \infty$, le module de $\vec{C}$ tend vers 0 et les nœuds de l'espace réciproque du type (0, 0, n) vont se resserrer. A la limite ces nœuds constitueront des droites normales au plan $\vec{A}$, $\vec{B}$. Dans ce plan, la trace de ces droites seront des points que l'on déduira de l'origine (0, 0) par des translations du type $h\vec{A} + k\vec{B}$, chaque point étant indexé à l'aide des valeurs particulières prises par h et k. Le résultat d'une telle opération conduit à la représentation indiquée sur la Fig. 18.

La plus petite surface construite à l'aide des plans médiateurs tracés entre l'origine et les différents nœuds du réseau réciproque est aussi représentée (aire du rectangle aux bords hâchurés). C'est la première zone de Brillouin.

2°) Les nœuds interceptés par la sphère d'Ewald sont les nœuds relatifs aux réflexions (1, 2); $(1, \bar{2})$; (3, 1) et $(3, \bar{1})$, en ne considérant ici que les rayons diffusés dans le plan $(\vec{A}, \vec{B})$. En fait, la sphère d'Ewald intercepte toutes les droites (normales à $\vec{A}$, $\vec{B}$) et dont la trace est située à l'intérieur de la circonférence représentée sur la Fig. 18.

L'angle $(\vec{k_0}, \vec{k}) = 2\theta$ est tel que :

$$\sin\theta_{12} = \frac{OA}{2k_0} = \frac{\lambda}{2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2}\right)^{1/2} = 32°7$$

3°) La séquence des angles θ croissants correspond (loi de Bragg) à la séquence croissante de $\frac{1}{d\,(h, k)}$. Elle peut être déduite soit du calcul :

$$\frac{1}{d\,(h, k)} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\right)^{1/2},$$

soit directement des mesures effectuées sur la figure 18 puisque $|G\,(h, k)| = \frac{2\pi}{d\,(h, k)}$ — *cf.* Ex. I 10 bis—.

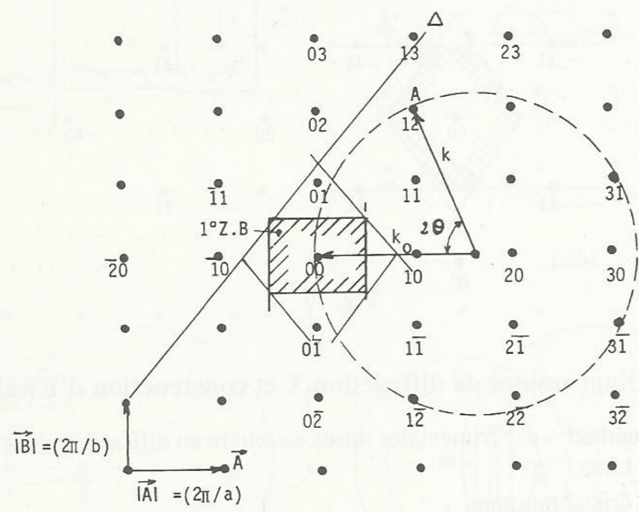


Fig. 18

A l'aide de l'une ou l'autre des 2 méthodes, on obtient la séquence : (0, 1) ; (1, 0) ; (1, 1) ; (0, 2) ; (1, 2) ; (2, 0) ; (2, 1) ; (0, 3) ... L'amplitude des réflexions est donnée par le facteur de structure qui ici est :

$$F\,(h, k) = f_{Z_1} + f_{Z_2} e^{-i\pi\,(h+k)}$$

Quand h + k est pair, $F\,(h, k) = f_{Z_1} + f_{Z_2}$; Ex. : (3, 1)

Quand h + k est impair, $F\,(h, k) = f_{Z_1} - f_{Z_2}$; Ex. : (1, 2).

Enfin la droite Δ (Fig. 18), trace du plan médiateur entre l'origine et le nœud $\bar{1}$ 1, représente le lieu de l'extrémité de tous les vecteurs incidents $\vec{k}_0$ qui sont susceptibles d'exciter la réflexion ($\bar{1}$ 1). En effet, un tel vecteur (d'origine 00) obéit à $\vec{k}_0 \cdot \frac{\vec{G}}{2}\,(\bar{1}1) = \frac{|G\,(\bar{1}1)|^2}{4}$ ou à $\vec{k}_0 - \vec{k} = \Delta\vec{k} = \vec{G}\,(\bar{1}1)$.

4°) Quand $Z_1 = Z_2$ le réseau direct est rectangle centré (voir solution de l'Ex. I. 3 quest. 2) et le réseau réciproque doit être construit à l'aide de la définition et en employant les vecteurs $\vec{a}'$, $\vec{b}'$ de la maille d'ordre 1 (de forme losange). Il est plus simple de décrire l'édifice rectangle centré comme

étant rectangle simple avec 2 atomes identiques en 00 et 1/2 1/2. La présence de ce motif induit le fait que les réflexions h + k = impair sont interdites. En effaçant les points correspondants sur la figure 18, on obtient la Fig. 19 (dans laquelle les réflexions interdites sont symbolisées par des X).

Le réseau réciproque obtenu est bien aussi rectangle centré (avec $\vec{A}' = 2\vec{A}$ et $\vec{B}' = 2\vec{B}$).

Les 5 premières réflexions autorisées (et non équivalentes) sont : (1, 1) ; (0, 2) ; (2, 0) ; (1, 3) ; (2, 2).

Sur la Fig. 19, la partie hâchurée limite le contour de la lère zone de Brillouin quand $Z_1 = Z_2$.

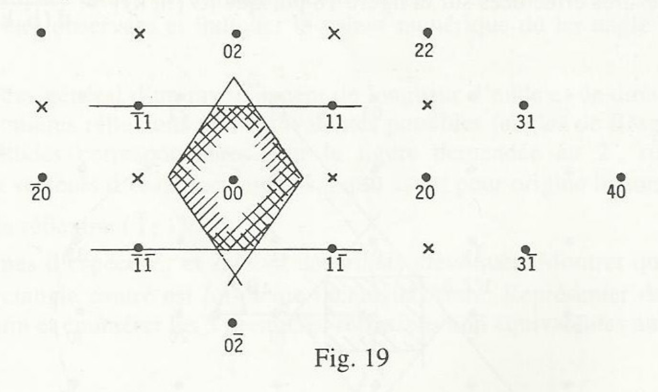


Fig. 19

- **Exercice 20 : Diagrammes de diffraction X et construction d'Ewald**

Les principales méthodes expérimentales mises en œuvre en diffraction des rayons X sont :

a) la méthode de Laüe,

b) la méthode du cristal tournant,

c) la méthode des poudres (ou de Debye-Scherrer).

Rappeler le principe des 3 montages correspondants et, à l'aide de la construction d'Ewald dans l'espace réciproque, en déduire l'allure des diagrammes de diffraction observés dans chaque cas.

◦ ***Solution :***

La figure 20a représente schématiquement le montage expérimental.

Dans la méthode de Laüe, le cristal est fixe et la radiation X incidente est spectralement étendue entre λ_m et λ_M. A ces 2 radiations extrêmes correspondent respectivement des sphères d'Ewald de rayon $k_M = 2\pi/\lambda_m$ (de centre C_M) et de rayon $k_m = 2\pi/\lambda_M$ (de centre C_m).

Tous les nœuds de réseau réciproque inclus entre ces 2 sphères extrêmes pourront être coupés par une sphère de rayon intermédiaire k (de centre C) et les conditions de Bragg, $\overrightarrow{\Delta k} = \vec{G}$, seront satisfaites pour chacun de ces nœuds.

Le diagramme de diffraction observé sur une plaque photographique sera formé de taches plus ou moins ponctuelles aussi bien par transmission (si l'angle 2θ entre $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ est tel que $|2\theta| \leq \pi/2$) que par réflexion ($|2\theta| > \pi/2$).

Dans la méthode du cristal tournant, la radiation incidente est monochromatique. La rotation du cristal autour d'un axe entraîne la rotation du réseau réciproque autour du même axe. Chaque nœud du réseau réciproque va donc décrire une circonférence qui coupera la sphère d'Ewald en 2 points

symétriques et ces intersections permettent de définir les directions de diffraction. Le diagramme obtenu est un diagramme de points.

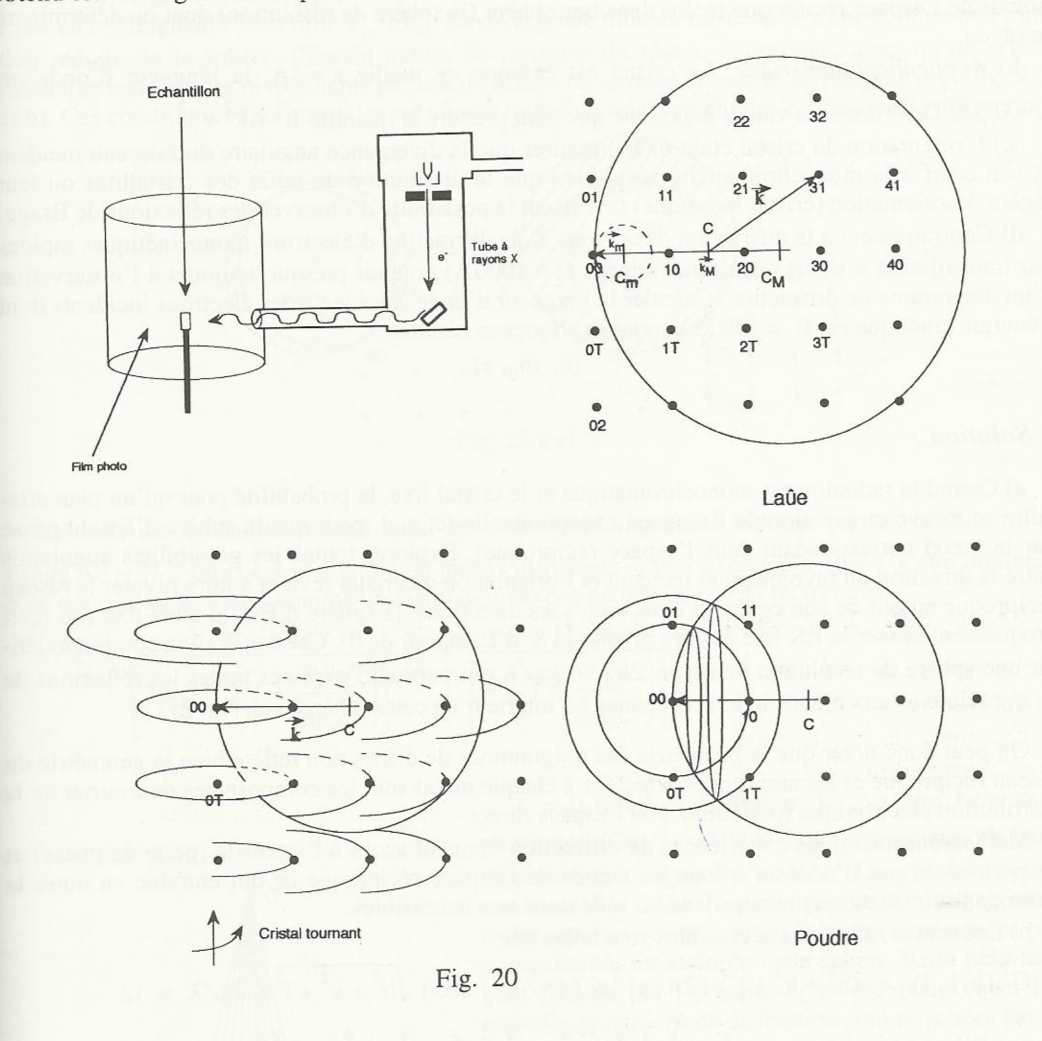


Fig. 20

Dans la méthode des poudres, la radiation est monochromatique. L'échantillon a été broyé et chaque grain a une orientation aléatoire par rapport à celle de ses voisins. Cette distribution aléatoire des orientations se repercute dans l'espace réciproque dans lequel les nœuds (h, k, l) homologues vont être distribués sur des sphères de rayon $\left|\vec{G}\,(h, k, l)\right|$. L'intersection de ces sphères avec la sphère d'Ewald, correspondent à des circonférences ; les vecteurs $\vec{k}$ de centre C et dont l'extrêmité s'appuie sur une de ces circonférences définissent les directions de diffraction s'appuyant sur des cônes. Le diagramme de diffraction est un diagramme d'anneaux.

- **Exercice 21 : Sphère de résolution**

a) On irradie un cristal à l'aide d'un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ.

A l'aide de la construction d'Ewald, montrer que quand le cristal peut prendre toutes les orientations possibles, les seules réflexions (h, k, l) expérimentalement accessibles correspondent à des nœuds de l'espace réciproque inclus dans une sphère (la sphère de résolution) dont on déterminera le rayon.

b) *Application numérique.* Le cristal est cubique de maille a = 3Å, la longueur d'onde est $\lambda = 0{,}5$Å. Déterminer la valeur maximale que peut prendre la quantité $h^2 + k^2 + l^2$.

c) L'orientation du cristal étant fixée, montrer que la divergence angulaire du faisceau incident et son écart à la monochromaticité aussi bien que la diminution de taille des cristallites ou leur légère désorientation (cristal mosaïque) favorisent la possibilité d'observer des réflexions de Bragg.

d) Contrairement à la diffraction des rayons X, la diffraction d'électrons monocinétiques rapides par transmission à travers des films minces ($t \approx 1000$ Å) conduit presque toujours à l'observation d'un diagramme de diffraction. Calculer la longueur d'onde associée à des électrons incidents dont l'énergie cinétique est E = 100 keV, pour expliquer ce résultat.

(h, m_0, e)

Solution :

a) Quand la radiation est monochromatique et le cristal fixe, la probabilité pour qu'un plan cristallin se trouve en position de Bragg est exceptionnelle (c. a. d. pour que la sphère d'Ewald passe par le nœud correspondant dans l'espace réciproque). Explorer toutes les possibilités angulaires entre la direction du rayonnement incident et l'orientation du cristal revient à faire pivoter le réseau réciproque autour de son centre et dans toutes les directions, la sphère d'Ewald étant fixe (ou réciproquement laisser le RR fixe et faire pivoter la S. d'E. autour de 0). Cette opération conduit à définir une sphère de résolution de rayon $2k_0 = 4\pi/\lambda$ qui permet d'explorer toutes les réflexions de Bragg relatives aux nœuds h, k, l contenues à l'intérieur de cette sphère (voir fig. 21).

On peut donc noter que la géométrie des diagrammes de diffraction reflète bien la géométrie du réseau réciproque et les amplitudes affectées à chaque nœud sont les composantes de Fourier de la distribution électronique (périodique) de l'espace direct.

Malheureusement, les expériences de diffraction donnent accès à l'intensité (perte de phase) et ne permettent pas d'accéder à tous les nœuds de l'espace réciproque ce qui entraîne en outre la perte de l'information contenue dans les réflexions non accessibles.

b) Les seules réflexions accessibles sont telles que

$$G^2(h,k,l) = (h^2+k^2+l^2)(2\pi/a)^2 \le (4\pi/\lambda^2) \quad \text{soit} \quad \sqrt{h^2+k^2+l^2} \le 2a/\lambda = 12$$

Fig. 21

c) L'influence de ces paramètres se déduit aisément de l'analyse des méthodes exposées dans le présent exercice et celui qui le précède. La non monochromaticité se traite comme la méthode de Laüe en restreignant l'intervalle k_m , k_M. La divergence finie du faisceau se traite comme une rotation réduite de la sphère d'Ewald autour de l'origine du réseau réciproque, alors qu'un cristal mosaïque entraîne des pivotements partiels du réseau réciproque autour de son origine (voir fig. 22a et b). Ces conditions expérimentales entraînent toutes un relachement des conditions de diffraction.

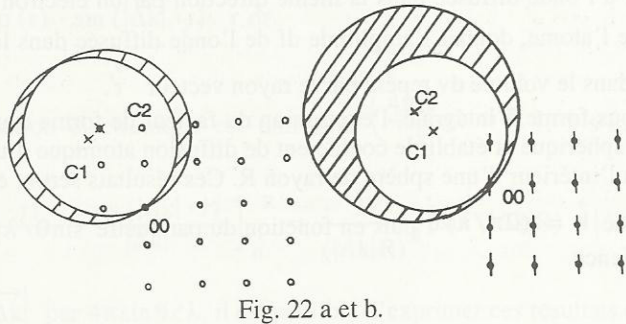


Fig. 22 a et b.

La taille des cristallites élargit aussi les contraintes angulaires induites par les conditions de Bragg $\Delta\theta \propto N^{-1}$ où N est le nombre de motifs diffusants —voir exercice n°16—). Cette influence peut donc aussi se traiter comme un élargissement des nœuds du réseau réciproque.

d) $$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV_0\left(1+\frac{eV_0}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} = \frac{12,26}{\left[V_0\left(1+\frac{eV_0}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} ;$$

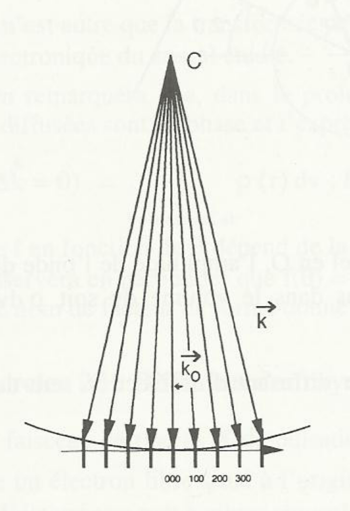


Fig. 23

$\lambda = 0,037$Å. Le vecteur k_0 va être beaucoup plus grand ($2\pi/\lambda \approx 100$Å^{-1}) que les vecteurs de base du réseau réciproque $2\pi/a \approx 1$Å^{-1}. La probabilité pour que la sphère d'Ewald passe par un nœud du réseau réciproque sera donc accrue. Dans les expériences par transmission, on assimile cette sphère à son plan tangent passant par l'origine du réseau réciproque. En outre les conditions de diffraction sont relachées par le fait que le nombre d'atomes participant à la diffraction est réduit ($N \approx$ qq100) dans le sens de l'épaisseur du film ce qui revient à élargir les nœuds du réseau réciproque dans la direction correspondante. La combinaison de ces deux facteurs (avec d'autres explicables par des théories dynamiques de la diffraction des électrons) font que l'on obtient toujours un diagramme constitué de nombreux points (monocristal) ou d'anneaux (polycristal) dans ce type d'expérience.

On notera que la diffraction des électrons lents par réflexion sur les surfaces monocristallines conduit toujours à l'obtention de diagrammes de diffraction mais pour des raisons différentes —voir Problème n°3—.

• Exercice 22 : Coefficient de diffusion atomique ou facteur de forme

Un faisceau de rayons X monochromatiques (λ) se propage dans le vide et rencontre un atome sphérique de rayon R. L'onde incidente, de vecteur d'onde $\vec{k_0} = (2\pi/\lambda)\vec{u}_0$ est partiellement diffusée par les Z électrons de l'atome que l'on suppose distribués avec la densité ρ.

a) En se référant à l'onde diffusée dans la même direction par un électron supposé ponctuel et placé au centre 0 de l'atome, donner l'amplitude df de l'onde diffusée dans la direction $\vec{u}$ par les électrons contenus dans le volume dv repéré par le rayon vecteur $\vec{r}$.

b) En déduire, sous forme d'intégrale, l'expression du facteur de forme d'une distribution électronique à symétrie sphérique et établir le coefficient de diffusion atomique d'une distribution électronique uniforme à l'intérieur d'une sphère de rayon R. Ces résultats seront exprimés en fonction de $\overrightarrow{\Delta k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ avec $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\vec{u}$ puis en fonction du paramètre $\sin\theta/\lambda$ qui est plus directement relié à l'expérience.

Solution :

a) Le déphasage φ entre l'onde diffusée en M dans la direction $\vec{u}$ et l'onde diffusée en O dans la même direction est tel que (fig. 24) :

$$\varphi = 2\pi\delta/\lambda = 2\pi(\overline{OK} - \overline{MH})/\lambda = (2\pi/\lambda)\vec{r}(\vec{u} - \vec{u}_0) = (\vec{k} - \vec{k}_0)\vec{r} = \overrightarrow{\Delta k} \cdot \vec{r}$$

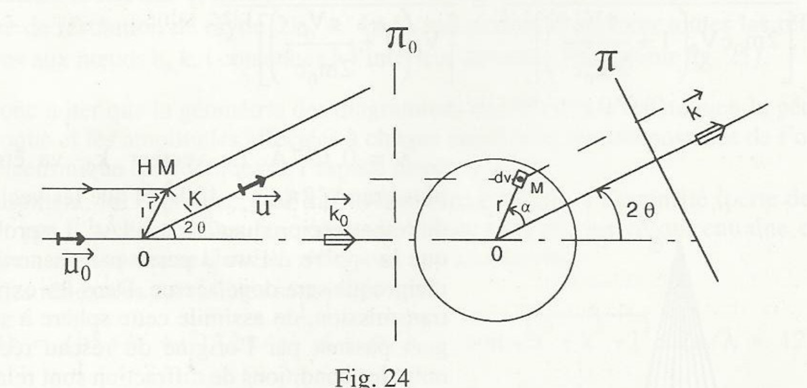


Fig. 24

Comparée à l'amplitude diffusée par un électron ponctuel en O, l'amplitude de l'onde diffusée en M est proportionnelle au nombre d'électrons contenus dans le volume dv soit $\rho\,dv$, d'où $df = \rho\,dv\,\exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r})$.

b) Le pouvoir diffusant d'un atome rapporté au pouvoir diffusant d'un électron sera donc tel que : $f = \int_{\substack{\text{volume}\\ \text{de l'atome}}} \rho \cdot \exp -i(\overrightarrow{\Delta k} \cdot \vec{r}) \cdot dv$.

Dans le cas d'une distribution à symétrie sphérique : $\rho = \rho(r)$, la symétrie de révolution autour de k permet de prendre comme élément de volume dv celui compris entre les sphères r et r + dr et les demi cônes de demi angle α et $\alpha + d\alpha$ soit :

$$dv = 2\pi r^2 \sin\alpha \, dr \, d\alpha, \text{ (Fig. 24)},$$

d'où $$= 2\pi \int_0^R \rho(r) \, r^2 dr \int_0^\pi [\exp(-i|\overrightarrow{\Delta k}| r \cos\alpha)] \, . \sin\alpha \, d\alpha,$$

$$f = \frac{4\pi}{|\Delta k|} \int_0^R \rho(r) \cdot \sin(|\overrightarrow{\Delta k}| \cdot r) \cdot r \, dr.$$

Quand la distribution électronique est uniforme $\left(\frac{4\pi R^3}{3}\rho = Z\right)$, f s'intégre aisément par parties :

$$f = \frac{4\pi\rho}{|\Delta k|} \left[\frac{\sin(|\Delta k| \cdot r)}{|\Delta k|^2} - \frac{r\cos(|\Delta k| \cdot r)}{|\Delta k|} \right]_0^R = \frac{3Z}{(|\Delta k| R)^3} [\sin(|\Delta k| R) - |\Delta k| \cdot R \cdot \cos(|\Delta k| R)]$$

En remplaçant $|\overrightarrow{\Delta k}|$ par $4\pi \sin\theta/\lambda$, il est possible d'exprimer ces résultats en fonction du paramètre $\sin\theta/\lambda$ qui est plus accessible à l'expérience :

$$f = \frac{3Z}{\left(4\pi\sin\theta \cdot \frac{R}{\lambda}\right)^3} \left[\sin\left(\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} R\right) - \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} R \cdot \cos\left(\frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} R\right) \right]$$

Remarques : • En modifiant en conséquence les bornes d'intégration on constate que l'amplitude de l'onde diffusée par l'ensemble d'un cristal (rapportée à l'amplitude diffusée par un électron) peut s'écrire :

$$A(\vec{\Delta k}) = \int_{\substack{\text{volume}\\ \text{du cristal}}} \rho(r) \exp(-i\vec{\Delta k} \cdot r) \, dv,$$

ce qui n'est autre que la transformée de Fourier dans l'espace des $\vec{\Delta k}$ (réciproque) de la distribution électronique du cristal étudié.

• On remarquera que, dans le prolongement du faisceau incident $\theta = 0$, $|\Delta k| = 0$ toutes les ondes diffusées sont en phase et l'expression intégrale de f se réduit à :

$f(\vec{\Delta k} = 0) = \int_{\text{volumedel'at}} \rho(r) \, dv$; f est alors égal à Z. A partir de cette valeur initiale l'évolution de f en fonction de θ dépend de la façon dont les Z électrons sont distribués autour de l'atome (on observera en particulier que $f(\theta) = $ Cste si toute la charge électronique était concentrée en O) : d'où le nom de facteur de forme donné à f —voir aussi Pb 11.

• Exercice 23 : Diffusion des rayons X par un électron (Thomson)

Un faisceau de rayons X de pulsation ω polarisé suivant l'axe x se propage suivant l'axe z et éclaire un électron libre situé à l'origine. Sous l'action du champ électrique $E_0 e^{i\omega t}$ de cette onde E.M., l'électron se met à vibrer sinusoïdalement à la pulsation ω et donc à se comporter comme un dipôle oscillant $P_0 e^{i\omega t}$.

a) Sachant que le champ électrique rayonné par un tel dipole à la distance $r = OM$ ($r \gg 2\pi c/\omega$)

est de la forme ($\alpha = \overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{OM}$) : $E_r = \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\omega^2 \sin\alpha}{c^2 r}P_0 \exp i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)$,

montrer que le rapport entre l'amplitude du champ électrique rayonné et celle du champ électrique incident est de la forme $E_r/E_0 = \frac{r_e \sin\alpha}{r}$ dans laquelle r_e est une constante que l'on évaluera.

b) En déduire le rapport σ_e entre l'intensité rayonnée (dans 4π sterad.) et l'intensité incidente.

c) Le même mécanisme s'applique en principe au noyau atomique de charge Ze. Pourquoi néglige-t-on cet effet ?

d) L'électron est désormais lié et l'équation de son mouvement doit inclure une force de frottement opposé à sa vitesse (soit $-mv/\tau$) et une force de rappel (de la forme $-m\omega_0^2 x$ avec x : élongation). Montrer que le rapport E_r/E_0 prend une forme semblable à la forme évaluée en a) à condition de pondérer r_e par un facteur complexe $\tilde{f}$ que l'on explicitera.

$(e, \varepsilon_0, m_0, \mu_0)$,

Solution :

a) $P_0 = -ex_0$ et $m\gamma = -m_0\omega^2 x_0 = -eE_0$

En faisant la substitution, on obtient

$$E_r/E_0 = \frac{r_e}{r}\sin\alpha$$

avec r_e (rayon classique de l'électron) $= e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_0 c^2) = 2,82 \cdot 10^{-15}$m

b) $\sigma_e = \frac{I}{I_0} = r_e^2 \int_0^\pi 2\pi \sin^3\alpha d\alpha = 8\pi r_e^2/3 = 66,6 \cdot 10^{-30}\text{m}^2$

$\sigma_e = 0,666$ barn (10^{-24}cm^2) ; c'est la section efficace de diffusion cohérente d'un électron.

c) Le calcul est formellement le même en remplaçant e par Ze et m_0 par M mais, même dans le cas le plus favorable (celui de l'hydrogène), l'amplitude diffusée par le noyau est 1840 fois plus faible que celle diffusée par un électron (rapport m/M) et l'intensité correspondante sera négligeable.

d) L'équation du mouvement de l'électron est désormais :

$$m_0\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m_0}{\tau}\frac{dx}{dt} + m_0\omega_0^2 x = -eE_0 e^{i\omega t}$$

soit $x_0 = \frac{-e}{m_0}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega/\tau}$.

Par rapport à l'électron libre traité en a, il suffit d'introduire ici un facteur de diffusion anormale, $\tilde{f}$, lié au rapport des accélérations obtenues dans les 2 situations :

$$\tilde{f} = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) - i\omega/\tau}$$

Ce facteur de diffusion est complexe et on sépare aisément partie réelle et partie imaginaire en le multipliant par la quantité conjuguée du dénominateur.

est de la forme $(\alpha = \overrightarrow{Ox}, \overrightarrow{OM})$: $E_r = \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\omega^2 \sin\alpha}{c^2 r}P_0 \exp i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)$,
montrer que le rapport entre l'amplitude du champ électrique rayonné et celle du champ électrique incident est de la forme $E_r/E_0 = \frac{r_e \sin\alpha}{r}$ dans laquelle r_e est une constante que l'on évaluera.

b) En déduire le rapport σ_e entre l'intensité rayonnée (dans 4π sterad.) et l'intensité incidente.

c) Le même mécanisme s'applique en principe au noyau atomique de charge Ze. Pourquoi néglige-t-on cet effet ?

d) L'électron est désormais lié et l'équation de son mouvement doit inclure une force de frottement opposé à sa vitesse (soit $-mv/\tau$) et une force de rappel (de la forme $-m\omega_0^2$ x avec x : élongation). Montrer que le rapport E_r/E_0 prend une forme semblable à la forme évaluée en a) à condition de pondérer r_e par un facteur complexe $\tilde{f}$ que l'on explicitera.

$(e, \varepsilon_0, m_0, \mu_0)$,

Solution :

a) $P_0 = -ex_0$ et $m\gamma = -m_0\omega^2 x_0 = -eE_0$

En faisant la substitution, on obtient

$$E_r/E_0 = \frac{r_e}{r}\sin\alpha$$

avec r_e (rayon classique de l'électron) $= e^2/(4\pi\varepsilon_0 m_0 c^2) = 2,82 \cdot 10^{-15}$m

b) $\sigma_e = \frac{I}{I_0} = r_e^2 \int_0^\pi 2\pi \sin^3\alpha d\alpha = 8\pi r_e^2/3 = 66,6 \cdot 10^{-30}\text{m}^2$

$\sigma_e = 0,666$ barn (10^{-24}cm^2) ; c'est la section efficace de diffusion cohérente d'un électron.

c) Le calcul est formellement le même en remplaçant e par Ze et m_0 par M mais, même dans le cas le plus favorable (celui de l'hydrogène), l'amplitude diffusée par le noyau est 1840 fois plus faible que celle diffusée par un électron (rapport m/M) et l'intensité correspondante sera négligeable.

d) L'équation du mouvement de l'électron est désormais :

$$m_0\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{m_0}{\tau}\frac{dx}{dt} + m_0\omega_0^2 x = -eE_0 e^{i\omega t}$$

$$\text{soit } x_0 = \frac{-e}{m_0}\frac{E_0 e^{i\omega t}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega/\tau}.$$

Par rapport à l'électron libre traité en a, il suffit d'introduire ici un facteur de diffusion anormale, $\tilde{f}$, lié au rapport des accélérations obtenues dans les 2 situations :

$$\tilde{f} = \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) - i\omega/\tau}$$

Ce facteur de diffusion est complexe et on sépare aisément partie réelle et partie imaginaire en le multipliant par la quantité conjuguée du dénominateur.

• Montrer que les données du problème seraient insuffisantes si on envisageait qu'un des cristaux puisse être cubique simple.

Solution :

Les angles Φ mesurés correspondent à 2 θ.

Si le cristal est cubique centré, les réflexions interdites sont telles que h + k + l = 2n + 1. Les deux premières réflexions autorisées sont (110) et (200). Le rapport des sinθ correspondants sera tel que :

$$\sin\theta_{200}/\sin\theta_{110} = d_{110}/d_{200} = 2/\sqrt{2} = 1,414$$

Si le cristal est cubique à faces centrées, les réflexions autorisées ont des indices de même parité. Les deux premières sont (111) et (200). Le rapport des sinθ sera tel que :

$$\sin\theta_{200}/\sin\theta_{111} = 2/\sqrt{3} = 1,154$$

Si le cristal a la structure du diamant aux réflexions interdites par le réseau c.f.c., s'ajoutent celles interdites par le motif constitué de deux atomes identiques en (000) et (1/4, 1/4, 1/4). Il s'agit des réflexions telles que h + k+ l = 2n + 2 = 2, 6, 10, ...

Les deux premières réflexions autorisées sont : (111) et (220). Le rapport des sinus sera tel que :

$$\sin\theta_{220}/\sin\theta_{111} = \sqrt{8/3} = 1,633$$

Les structures sont donc les suivantes : A = c.f.c. ; B = c.c. ; C = diamant.

On déduit ensuite les paramètres de maille de

$$2\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\theta = \lambda$$

a(A) = 3,608 Å ; a(B) = 4,265 Å ; a(C) = 3,56 Å et il s'agit effectivement du diamant (voir fig. 1d).

Si un des cristaux était cubique simple, le rapport des deux premières réflexions autorisées —(100) et (110)— serait égal à $\sqrt{2}$ et le risque de confusion avec un réseau c.c. ne pourrait être levé qu'en prenant en compte les angles relatifs à la ... 7e réflexion soit (220) dans le cas des c.s. et (321) dans le cas c.c.

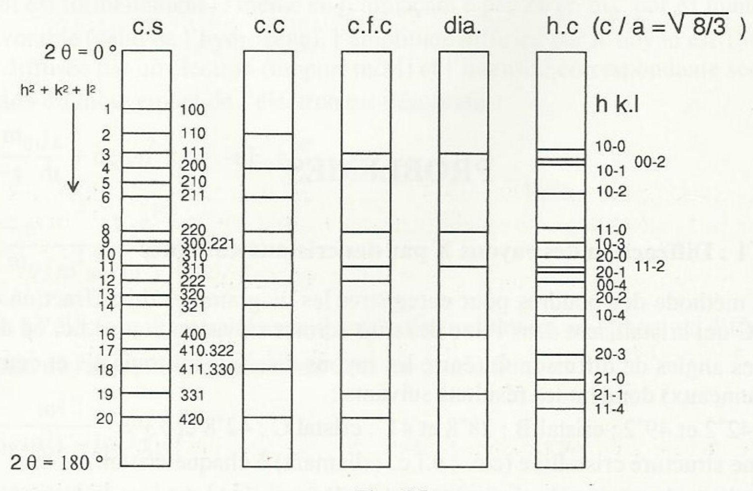


Fig. 25

La fig. 25 résume la séquence des différentes réflexions autorisées dans les diverses structures cubiques et dans la structure hexagonale compacte avec le rapport c/a idéal (fig. inspirée de [7] et énoncé de [1]).

• Problème n°2 : Analyse d'un diagramme de diffraction

La figure ci-dessous représente le profil des intensités des rayons X diffractés par un cristal cubique —diagramme de poudre—.

Déterminer le réseau de Bravais du cristal correspondant et indexer les réflexions observées.

Evaluer le paramètre de maille « a » sachant que la radiation utilisée est la radiation K_α du cuivre $\lambda = 1,54$ Å.

Sachant que le motif est constitué de 2 atomes, l'un Z_1 en (000) l'autre Z_2 en (1/2 00); pouvez-vous fixer un ordre de grandeur pour le rapport Z_1/Z_2 des numéros atomiques.

Il s'agit en fait du diagramme de KBr ($Z_1 = 19$; $Z_2 = 35$). Pouvez-vous indiquer les causes des écarts entre l'évaluation théorique de Z_1/Z_2 et sa mesure.

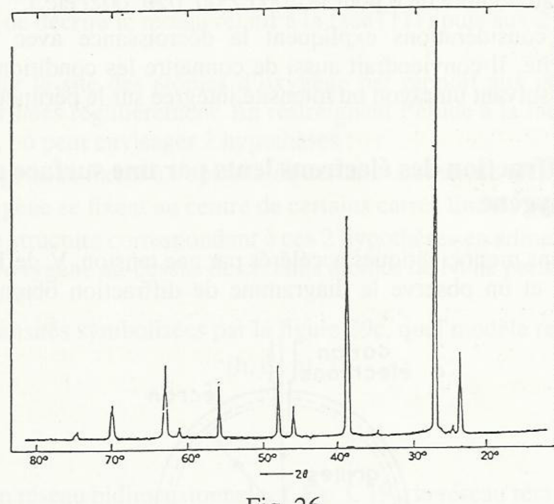


Fig. 26

Solution :

Les deux premières réflexions se situent à $2\theta \approx 23°6$ et 27°1. Le rapport des sinus des angles θ est sensiblement 1,145. Il est très proche du rapport attendu pour le réseau de Bravais c.f.c. 1,154 —voir solution du problème précédent—. Les réflexions autorisées ont des indices de même parité. La séquence des réflexions du diagramme est : (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422), (333).

Le paramètre de maille « a » se déduit de la mesure de l'angle $2\theta_{422} \approx 70°$ soit $(2a/\sqrt{24})\sin\theta = 1,54$ Å et a = 6,57Å

Le facteur de structure du motif est : $f_{Z_1} + f_{Z_2}e^{-i\pi h}$ ce qui implique que les intensités I des réflexions relatives aux valeurs de h (k et l) impair sont plus faibles que les réflexions correspondant à des indices tous pairs. En première approximation le rapport I(200)/I(111) devrait correspondre à

$(f_{Z_1} + f_{Z_2})^2 / (f_{Z_1} - f_{Z_2})^2 \approx (Z_1 + Z_2)^2 / (Z_1 - Z_2)^2$. La mesure de I(200)/I(111) ($\cong$ 4,9) conduit à une estimation de Z_1/Z_2 de l'ordre de 2,56 ce qui est assez loin de la valeur attendue de 1,84. En fait la valeur attendue doit prendre en compte le fait qu'il s'agit d'un cristal ionique $K^+ Br^-$ et le bon rapport théorique doit être $\cong 2$. Ce transfert de charge explique en particulier le fait que les cristaux de $K^+ Cl^-$ (19 -1 = 17 +1) présente des réflexions h + k + l impair quasiment interdites.

Les causes de l'écart qui subsiste sont dues :

i) Aux facteurs de diffusion atomiques qui ne sont proportionnels aux numéros atomiques des atomes correspondants (Z_1 et Z_2) que pour des angles de diffusion nuls (direction de l'onde transmise). En dehors de cette direction spécifique, les facteurs de diffusion atomique décroissent quand l'angle de diffusion croît parce que la taille des atomes n'est pas négligeable devant la longueur d'onde λ, ce qui introduit un déphasage entre les ondes diffusées par les Z électrons —voir Exercice n°22.

ii) A l'agitation thermique qui induit une décroissance des intensités diffusées quand l'ordre des réflexions croît.

iii) Au fait que, dans la méthode des poudres, l'intensité d'une réflexion est proportionnelle au nombre de plans équivalents conduisant à la réflexion concernée. Ils sont au nombre de 8 pour la 111 ($1\bar{1}1$, $11\bar{1}$, etc.) et au nombre de 6 pour la 200 ($\bar{2}00$, 020, 002, etc.).

L'ensemble de ces considérations expliquent la décroissance avec 2θ des intensités des réflexions de même parité. Il conviendrait aussi de connaitre les conditions d'enregistrement des intensités : profil relevé suivant un rayon ou intensité intégrée sur le périmètre de chaque anneau.

• Problème n°3 : Diffraction des électrons lents par une surface cristalline : absorption de l'oxygène

Un faisceau d'électrons monocinétiques accélérés par une tension, V, de 156 volts bombarde une surface monocristalline et on observe le diagramme de diffraction obtenu par réflexion —voir figure 27,

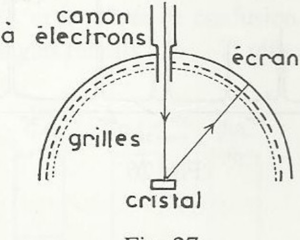


Fig. 27

1°) Montrer que le réseau réciproque d'une telle surface est constitué de tiges.

A l'aide de la construction d'Ewald et après avoir évalué la longueur d'onde associée aux électrons incidents, montrer que la figure de diffraction est formée de points quelle que soit l'incidence.

2°) a) On se place à incidence normale et la surface cristalline considérée est celle de la face (100) du nickel dont le réseau de Bravais est c.f.c. et le paramètre de maille vaut c = 3,52 Å.

Représenter l'espace réciproque correspondant dans le plan des vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$ qui contient l'origine OO.

A l'aide d'une construction graphique, préciser l'ordre des différentes réflexions qui sont accessibles à l'expérience quand l'écran d'observation hémisphérique est centré sur le cristal.

b) Mêmes questions pour la face (111).

3°) On expose successivement les faces (111) et (100) à une pression partielle d'oxygène et les atomes d'oxygène forment un réseau superposé au réseau cristallin du nickel. Les diagrammes de diffraction subissent les modifications représentées sur les figures 28 et 29.

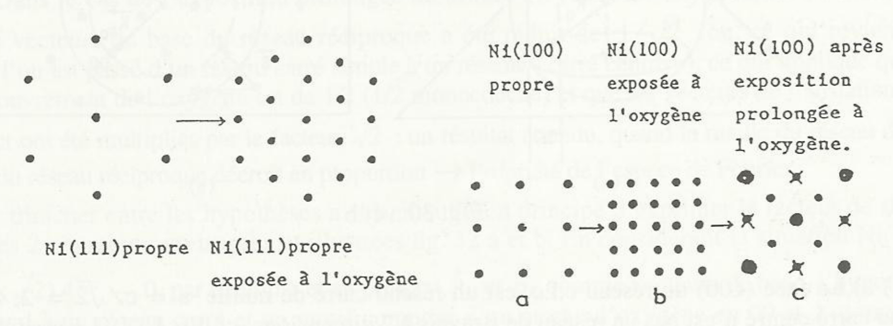


Fig. 28 et Fig. 29

En ne considérant d'abord que la géométrie de ces diagrammes, caractériser la nouvelle maille élémentaire permettant de décrire le réseau relatif à la face (111) puis aux 2 réseaux successifs relatifs à la face (100).

4°) On s'interroge sur le site des atomes d'oxygène par rapport aux atomes de nickel tout en sachant qu'ils sont distribués régulièrement. En restreignant l'étude à la face (100) exposée le plus longtemps à l'oxygène, on peut envisager 2 hypothèses :

a) Les atomes d'oxygène se fixent à l'aplomb de certains atomes de nickel.

b) Les atomes d'oxygène se fixent au centre de certains carrés limités par les atomes de nickel.

Evaluer le facteur de structure correspondant à ces 2 hypothèses en admettant pour simplifier que la présence d'atomes d'oxygène au-dessus de certains atomes de Ni ne perturbe pas l'amplitude diffusée par les atomes de Ni.

Compte tenu des intensités symbolisées par la figure 29c, quel modèle retenez-vous : a ou b ?

(h, e, m_0)

Solution :

1°) - Dans le cas d'un réseau bidimensionnel (cf. Ex. I. 19), le réseau réciproque sera constitué de tiges perpendiculaires au plan ($\vec{a}, \vec{b}$) (qui est aussi le plan $\vec{A}, \vec{B}$) et les traces de ces tiges dans ce plan se déduisent de l'origine à l'aide des vecteurs de translation $\vec{A}$ et $\vec{B}$.

On peut aussi noter que l'espace réciproque est l'espace de Fourier (à 3d) de l'espace direct. Dans l'espace direct la présence de la surface dans une direction normale à celle-ci se traduit par une fonction de Dirac ce qui conduit à une fonction constante dans la direction homologue de l'espace réciproque. Les intersections des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald (telle que D sur la Fig. 30a) déterminent la direction des rayons diffusés donnant lieu à des interférences constructives, c'est-à-dire à des points sur le diagramme de diffraction. Dans le plan $\vec{A}, \vec{B}$, les réflexions observables sont contenues dans le cercle de rayon $|k_0| = 2\pi/\lambda$ et matérialisées par la trace des tiges dans ce plan (Fig. 30b).

$\lambda = h/[2m_0eV_0(1+eV_0/2m_0c^2)]^{1/2}$

$\lambda(\text{Å}) \approx 12,26/\sqrt{V} \approx 0,98\,\text{Å}$ car la correction relativiste est négligeable.

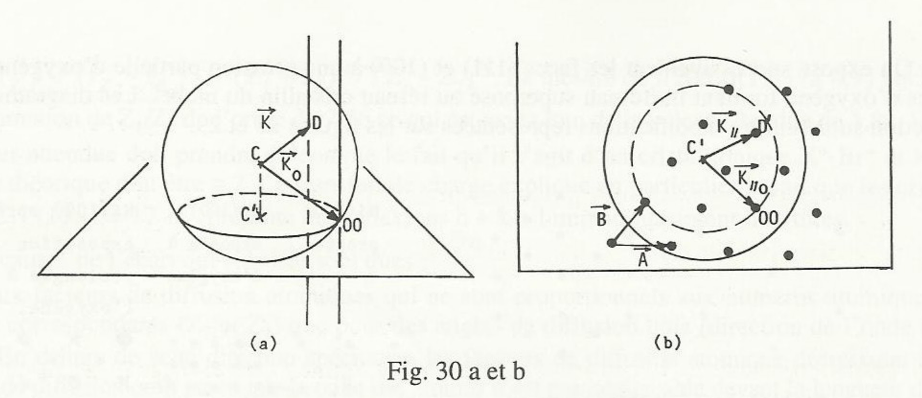


Fig. 30 a et b

2°) a) La face (100) du réseau c.f.c. est un réseau carré de maille $a = c/\sqrt{2} = 2,49\,\text{Å}$ car le réseau carré centré n'est pas un réseau de Bravais à 2 dimensions (*cf.* Ex. I 17). Le module des vecteurs de base $\vec{A}, \vec{B}$ du réseau réciproque est tel que $|\vec{A}| = 2\pi/a = 2,52\,\text{Å}^{-1}$

Les réflexions (h, k) accessibles expérimentalement correspondent à des nœuds du réseau réciproque inclus dans la projection de la sphère d'Ewald sur la surface soit :

$$(h^2 + k^2)\,(2\pi/a)^2 \leq (2\pi/\lambda)^2$$

On ne peut visualiser que les réflexions de type 01 et 11 car $h^2 + k^2 \leq 2,5$, soit 9 au total (10, $\bar{1}0$, 01, $0\bar{1}$, 11, $1\bar{1}$, $\bar{1}1$, $\bar{1}\,\bar{1}$) en incluant la réflexion spéculaire 00.

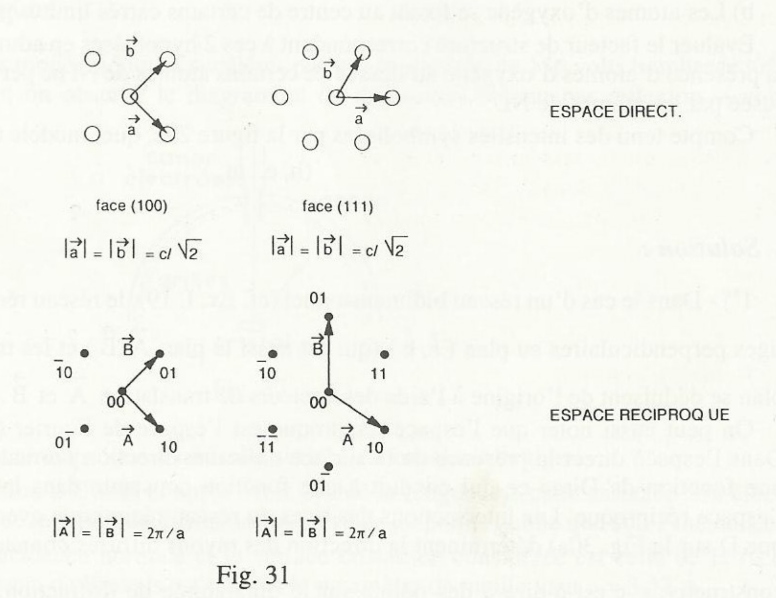


Fig. 31

2°) b) Voir Fig 31.

3°) Après examen de la modification du diagramme de diffraction provoquée par l'apport d'oxygène, on peut dire que les atomes d'oxygène sont distribués régulièrement sur la surface (diagrammes de points et non diagrammes d'anneaux) et que lorsque l'on passe de la face (111) ou de la face (100) de nickel propre à la même face recouverte d'oxygène (premier stade d'oxydation pour la

face 100), les vecteurs de base du réseau réciproque (c.-à-d. du diagramme de diffraction) ont été réduits de moitié — ce qui implique que les distances intereticulaires ont doublé dans chaque direction du réseau direct et que le taux de recouvrement est donc d'un atome d'oxygène pour 4 atomes de nickel. Dans le cas de l'exposition prolongée de la face Ni (100) à l'oxygène, on constate que chacun des vecteurs de base du réseau réciproque a été réduit de $1/\sqrt{2}$ (ou, ce qui revient au même, que l'on est passé d'un réseau carré simple à un réseau « carré centré »), ce qui implique que le taux de recouvrement de l'oxygène est de 1/2 (1/2 monocouche) et que les vecteurs de translations du réseau direct ont été multipliés par le facteur $\sqrt{2}$: un résultat attendu, quand la maille du réseau direct croît, celle du réseau réciproque décroît en proportion → Propriété de l'espace de Fourier.

4°) Pour trancher entre les hypothèses a et b, il suffit en principe d'exprimer le facteur de structure dans les 2 situations envisagées et illustrées fig. 32 a et b. En considérant la situation Ni(100) — p ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 45° — 0, par exemple et en prenant $\vec{a}_s$ et $\vec{b}_s$ comme vecteurs de base, l'hypothèse a) correspond à un réseau carré et un motif composé d'un atome d'oxygène en 00 et 2 atomes de nickel en 0, 0 et 1/2, 1/2,

Le facteur de structure sera tel que :

$$F(h, k) = f_0 + f_{Ni}(1 + e^{-i\pi(h+k)})$$

Il conduit à 2 types de taches de diffraction d'intensité inégale, celles correspondant à h + k pair qui seront fortes $\approx (f_0 + 2f_{Ni})^2$ et celles correspondant à h + k impair qui seront faibles $\approx f_0^2$

Dans l'hypothèse b, le réseau est le même qu'en a) mais le motif est constitué d'un atome d'oxygène en 00 et de deux atomes de Ni en 1/2, 0 et 0, 1/2.

Le facteur de structure correspondant est :

$$F(h, k) = f_0 + f_{Ni}(e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k})$$

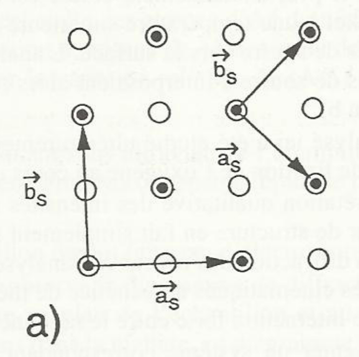
Ce facteur de structure conduit à des intensités de 3 types :

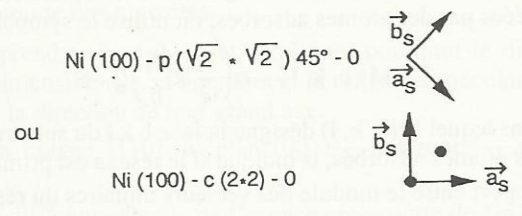
i) h et k sont impairs : $I \approx (f_0 - 2f_{Ni})^2$

ii) h et k sont pairs : $I \approx (f_0 + 2f_{Ni})^2$ l'intensité est la plus forte.

iii) h et k sont de parité opposée : $I \approx f_0^2$.

Compte tenu du diagramme représenté sur la figure 29c c'est cette dernière hypothèse qu'il convient de retenir avec i : × ; ii : ● et iii : •.





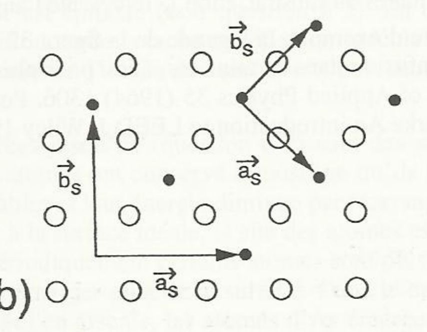


Fig. 32 a et b

Commentaires sur la diffraction des électrons lents et la cristallographie des surfaces

1°) Les électrons incidents, particules chargées, sont sensibles au potentiel cristallin qui a la périodicité du cristal.

Ayant une énergie cinétique relativement faible, ils ont un pouvoir pénétrant très faible et ne sont sensibles qu'aux toutes premières couches atomiques de la surface. L'obtention systématique d'un diagramme de diffraction est lié à cette sensibilité superficielle et diffère donc des causes d'obtention systématique du diagramme de diffraction électronique par transmission (cf. Fig. 23, Ex. 21).

La contrepartie de cette sensibilité superficielle est la nécessité de maintenir dans l'enceinte de diffraction des pressions inférieures à 10^{-10} torr. En effet, le produit de la pression par le temps d'exposition conduit à définir une unité, le langmuir (10^{-6} torr seconde), qui correspond à la condensation d'une monocouche atomique de gaz résiduel sur toutes les surfaces et en particulier sur l'échantillon observé en admettant un coefficient de collage unitaire pour les atomes et les molécules de ce gaz.

L'admission contrôlée d'oxygène dans l'enceinte repose sur ce même mécanisme aisément explicable par la théorie cinétique des gaz et les taux de couverture obtenus ($\theta = 1/4$ et $1/2$) correspondent donc sensiblement à des expositions de 1/4 et 1/2 langmuir.

2°) Le système le plus anciennement étudié est celui du soufre sur le nickel car, en portant un échantillon de nickel à une température supérieure à 800°C, on provoque une migration (ségrégation) des impuretés de soufre vers la surface. L'analyse fine des intensités diffusées a permis d'établir que les atomes de soufre s'interposaient alors régulièrement et spontanément entre les atomes de nickel (situation b).

Le système analysé ici a été étudié ultérieurement et la démarche suivie a permis d'élucider la position des sites de fixation de l'oxygène au cours des premiers stades d'oxydation du nickel.

Si, ici, l'interprétation qualitative des intensités est suffisante pour résoudre le problème posé, l'emploi du facteur de structure en fait simplement suggéré est en général parfaitement insuffisant. Contrairement à la diffraction des rayons X l'analyse des intensités en diffraction d'électrons exclut l'emploi de théories cinématiques au bénéfice de théories dites dynamiques parce que cette diffraction repose sur une interaction forte entre le rayonnement et la matière.

3°) Pour représenter un système correspondant à un substrat en présence de superstructures créées par des atomes adsorbés, on utilise le symbolisme suivant :

$$M\,(h, k, l) - \alpha\left(\frac{a_s}{a} \times \frac{b_s}{b}\right)\zeta - S$$

dans lequel M(h, k, l) désigne la face h k l du substrat de la substance M, S est le symbole chimique des atomes adsorbés, α indique si le réseau est primitif (p) ou centré (c), (a_s/a) x (b_s/b) représente le rapport entre le module des vecteurs unitaires du réseau des atomes adsorbés et le module des vecteurs unitaires du substrat, enfin ζ représente l'angle entre $\vec{a}_s$ et $\vec{a}$ et il est omis quand cet angle est nul.

A titre d'exemple, la légende de la figure 32 utilise cette notation. Néanmoins, celle-ci peut prêter à confusion dans certains cas, aussi pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à E.A. Wood, Journal of Applied Physics 35 (1964) 1306. Pour la diffraction des électrons lents en général voir L.J. Clarke An introduction to LEED J. Wiley 1985.

• Problème n°4 : Diffraction des électrons rapides (RHEED) appliquée à l'épitaxie et à la reconstruction des surfaces

(RHEED : Reflection high energy electron diffraction)

Le réseau de Bravais de l'arséniure de gallium ainsi que celui de l'aluminium est cubique à faces centrées. Le paramètre cristallin est respectivement a (AsGa) = 5,635 Å et a (Aℓ) = 4,05 Å.

1°) Cristallographie de surface. En adoptant une échelle commune, représenter dans le plan (001) la distribution des atomes d'arsenic (dans GaAs) ainsi que celle des atomes d'aluminium (dans Aℓ). Le motif de l'AsGa est composé d'un atome d'As en 000 et d'un atome de Ga en 1/4, 1/4, 1/4.

2°) Accord de maille. On se propose de réaliser l'épitaxie de l'aluminium sur l'AsGa, c'est-à-dire de faire croîte de l'aluminium monocristallin sur de l'AsGa lui-même monocristallin. Pour qu'une telle opération ait une chance de succès, il faut en principe que les 2 cristaux intervenant dans l'épitaxie aient un désaccord de maille $\Delta a / a$, inférieur à quelques %. Montrer graphiquement que l'épitaxie de Al (001) sur AsGa (001) est néanmoins concevable à condition que les axes [100] de AsGa et de Al fassent entre eux un angle de 45°.

Pour des raisons d'encombrement stérique, les sites des atomes d'Aℓ ne doivent pas coïncider avec les sites des atomes d'As et la densité superficielle des atomes d'Aℓ doit être sensiblement la même que celle de l'aluminium massif. L'adaptation du réseau de Al au réseau de AsGa va nécessiter une légère contraction ou dilatation. Evaluer la variation relative, Δa (Aℓ) / a (Aℓ) correspondante.

3°) Diffraction. On réalise l'épitaxie en sublimant sous ultravide de l'aluminium métallique sur un substrat monocristallin d'AsGa porté à une température convenable (épitaxie par jets moléculaires).

On contrôle l'opération en éclairant l'échantillon par un faisceau d'électrons rapides (~ 10 keV) à incidence rasante ($\alpha \approx$ quelques degrés). On observe le diagramme de diffraction donné par les électrons réfléchis sur un écran perpendiculaire au plan de l'échantillon et au plan d'incidence. Compte tenu de la faible pénétration des électrons dans la matière, ce diagramme permet d'indiquer si la surface est parfaitement plane ou si elle comporte des rugosités.

a) A l'aide de la construction d'Ewald (on prendra : λ = 0, 12Å), expliquer pourquoi le diagramme de diffraction d'une surface (réseau bidimensionnel), et notamment la réflexion spéculaire (0, 0), est constitué de taches allongées. Préciser la direction de leur grand axe.

b) Le plan d'incidence, vertical, contient la rangée [110] du plan (001) —horizontal— de l'AsGa.

Représenter dans le plan de l'échantillon les différents nœuds de l'espace réciproque de GaAs (001) ainsi que ceux de Aℓ (100) quand ce dernier est épitaxié (voir question n°2). En déduire l'écart angulaire, dans le plan horizontal de l'échantillon, entre la tache de réflexion spéculaire et le premier spot de diffraction dans le cas de la surface initiale d'AsGa non recouverte puis recouverte d'une monocouche d'Aℓ.

4°) Reconstruction. En fait les surfaces considérées jusqu'ici (question n°2) sont des surfaces idéales (dites non-reconstruites) dans lesquelles les atomes ont conservé la position qu'ils avaient dans le cristal massif. Or, de telles surfaces sont instables et leur énergie diminue par réarrangement (reconstruction) des atomes superficiels. Par rapport à la surface idéale, le site des atomes est pratiquement inchangé dans le plan de la surface mais périodiquement certains atomes sont plus enfoncés dans le cristal alors que d'autres ont tendance à émerger plus de la surface. Dans le cas de la surface (100) de AsGa légèrement enrichie (stabilisée) en arsenic, les atomes d'As émergents forment dans certaines conditions un sur-réseau périodique ayant une maille respectivement 4 fois plus grande (direction [110]) et 2 fois plus grand (direction $[1\bar{1}0]$) que la maille de base de la surface

idéale. Une telle reconstruction est notée (2×4) (pour les notations dans le cas général : voir le commentaire n°3 du problème qui précède).

Représenter la reconstruction 2×4 de GaAs (001) dans l'espace direct puis dans l'espace réciproque. Préciser l'influence de cette reconstruction sur le diagramme de diffraction compte tenu du fait que les atomes émergents auront un facteur de diffusion atomique légèrement supérieur à celui des atomes enfoncés.

5°) Oscillations d'intensité. Quand l'épitaxie de l'aluminium s'effectue monocouche par monocouche (modèle de Franck, Van der Merwe par opposition à une croissance par ilots prismatiques), l'intensité de la tache centrale (de réflexion spéculaire) évolue sinusoïdalement en fonction du taux de couverture, θ, du substrat. Elle est maximale quand le nombre n de monocouches déposées est entier mais elle passe par un minimum quand $\theta = n + 1/2$ (voir Fig. 33).

Pouvez-vous expliquer simplement ce résultat en supposant que l'angle α d'incidence par rapport à la surface est quelconque.

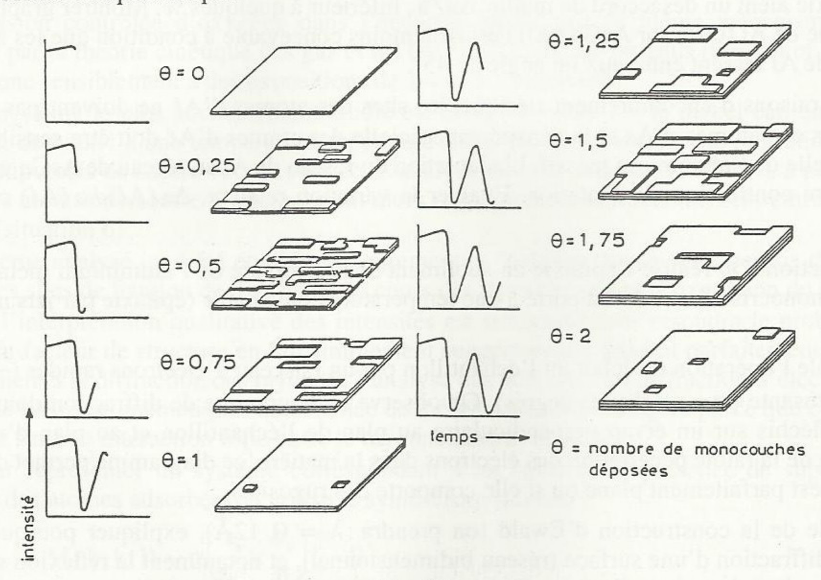


Fig. 33

Solution :

1°) Voir Fig. 34 (à gauche)

On notera que la face (001) d'un cristal cubique à faces centrées présente des nœuds distribués suivant un réseau carré centré de côté « a » mais qu'un tel réseau n'est pas un réseau de Bravais à 2 dimensions (voir Ex. n°17). Le réseau de Bravais est carré simple de maille $a/\sqrt{2}$ dont les côtés, pour As Ga, sont parallèles aux axes [110] et $[\bar{1}10]$.

2°) Voir Fig. 34 à droite.

Les atomes d'Aℓ doivent s'insérer entre les atomes d'As tout en faisant en sorte que les densités superficielles d'Aℓ et d'As soient sensiblement conservées : $n_s(A\ell)/n_s(As) = a^2(AsGa)/a^2(A\ell) = 1{,}936 \approx 2$. Les atomes d'Aℓ sur la face (001) de As Ga, forment un réseau carré simple de maille $a(A\ell)/\sqrt{2}$, les arêtes de ce réseau sont // aux axes [100] et [010] de As Ga et elles font donc un angle de 45° avec leurs homologues du réseau de l'arsenic.

Fig. 34

Dans l'aluminium massif la distance qui séparait 2 atomes en contact était $a(A\ell)/\sqrt{2} = 2,864Å$ alors que dans la couche épitaxiée, cette distance est $a(As\ \ Ga)/2 = 2,817Å$ Le réseau d'$A\ell$ épitaxié est contraint $\Delta a/a \cong -1,6\%$.

3°) a. Le réseau réciproque d'un réseau bidimensionnel est un réseau formé de tiges perpendiculaires à la surface (voir Ex. I n°19 et problème précédent).

Dans le plan de l'échantillon, la trace de ce réseau est un réseau carré caractérisé par $|\vec{A}| = |\vec{B}| = 2\pi/d$. Pour la face (001) de AsGa, $|\vec{A}| = \dfrac{2\pi}{a(As\ \ Ga)/\sqrt{2}} \approx 1,57Å^{-1}$, sa direction est parallèle à la rangée [110].

Pour l'aluminium épitaxié sur cette face, $|\vec{A'}| = 2{,}23\ Å^{-1}$, ($\vec{A'}$ // [100]). Le rayon de la sphère d'Ewald, $|\overrightarrow{k_0}| = |k| = 2\pi/\lambda \approx 52Å^{-1}$ est plus de 20 fois plus grand que la longueur des vecteurs de base du réseau réciproque.

Compte tenu de cette différence de dimension, à incidence rasante la sphère d'Ewald sera pratiquement tangente à la tige passant par l'origine du réseau réciproque. La tache, OO, de réflexion spéculaire aura donc une forme allongée ; elle sera contenue dans le plan d'incidence, son grand axe étant perpendiculaire au plan de l'échantillon (voir la représentation du plan d'incidence donnée par la fig. 35). Si la surface était rugueuse, les électrons rasants traverseraient les petits cristaux pris matiques pour donner un diagramme de diffraction formés de points parce que le réseau réciproque serait lui-même formé de points et non de tiges car il serait relatif à un réseau tridimensionnel. En particulier les points situés sur la normale à la surface au point 00 (Fig. 35) seraient équidistants de $2\pi/c$ et ne formeraient pas une tige continue.

3°) b) La Fig. 36 représente la trace des différents nœuds des réseaux réciproques dans le plan de l'échantillon.

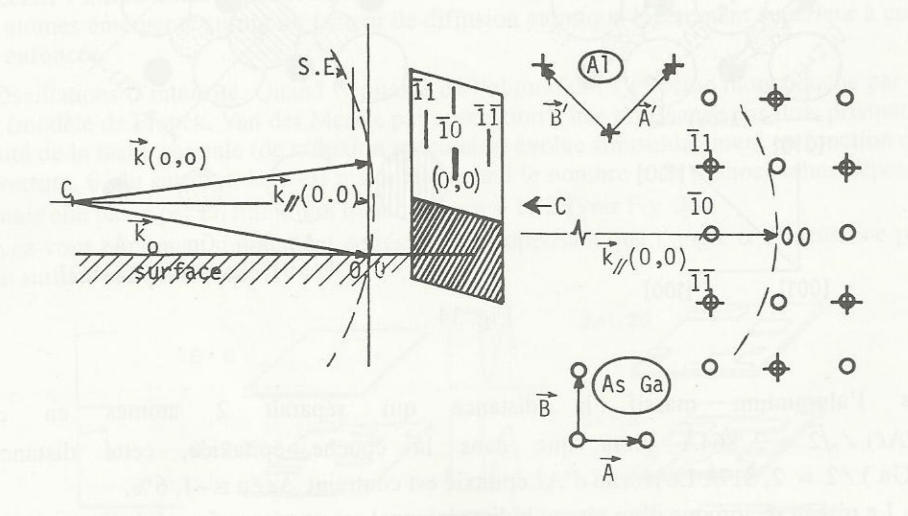


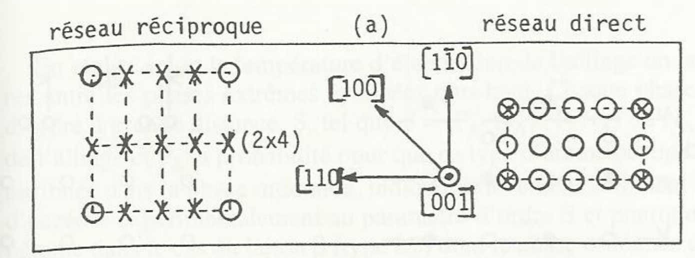
Fig. 35 et Fig. 36

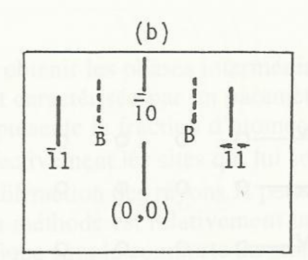
On visualisera sur l'écran les intersections de la sphère d'Ewald avec les différentes tiges du réseau réciproque [à condition que les directions ainsi définies soient contenues dans l'angle solide utile, c'est-à-dire l'angle solide sous lequel le point symétrique (÷ à la surface de l'échantillon) de la source d'électrons voit la partie utile de l'écran]. Pour l'arsenic et l'aluminium, il s'agit des 2 taches symétriques $\bar{1}\,1$ et $\bar{1}\,\bar{1}$ (en utilisant les vecteurs $\vec{A}, \vec{B}$ du réseau bidimensionnel de l'arsenic sur la face (001) de GaAs). En outre, pour l'arsenic, la tache $\bar{1}0$ située au-dessous de la tache de réflexion sélective apparaît (alors qu'elle est interdite pour l'aluminium).

Par rapport à la direction de $\vec{k}$ (0, 0), les écarts angulaires, β, de ces 2 taches symétriques (communes aux deux diagrammes) seront sensiblement donnés par $\beta \approx \text{tg}\beta = \dfrac{|\vec{A}|}{|\vec{k_0}|} = 0,03$ rd = 1°,73.

4°) La figure 37a représente le réseau direct et le réseau réciproque de la face (001) reconstruite, de As Ga.

L'allure du diagramme de diffraction, conditionnée par le réseau réciproque, va présenter des taches supplémentaires liées à la reconstruction. Le faisceau incident contenant l'axe [110], c'est essentiellement la périodicité d'ordre 2 le long de l'axe [1 $\bar{1}$0] qui va apparaître sous forme de 2 taches satellites moins intenses situées en particulier entre les taches ($\bar{1}$1) et ($\bar{1}$0) d'une part et les taches ($\bar{1}$0) et ($\bar{1}\,\bar{1}$) d'autre part (taches marquées B sur la Fig. 37b). Une rotation azimuthale de l'échantillon de 90° provoquerait l'apparition de 3 taches satellites équidistantes entre les taches principales ($\bar{1}$1) et ($\bar{1}$0) au lieu d'une seule.





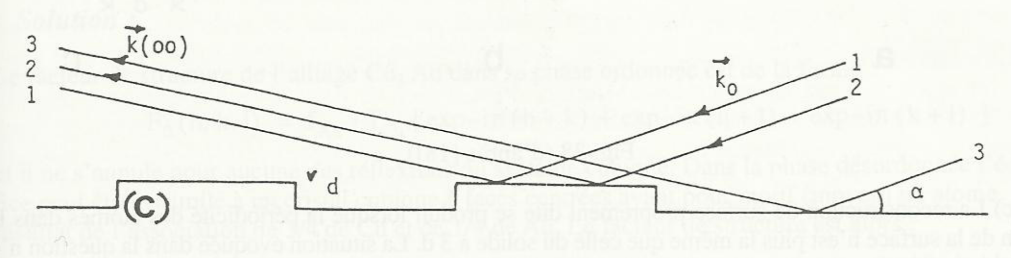


Fig. 37

5°) Les rayons spéculairement réfléchis par les terrasses sont tous en phase puisqu'ils ont une différence de marche nulle entre eux (rayons 1 et 2 de la Fig. 37c). Par contre, la différence de marche entre un rayon réfléchi par une terrasse d'une part et par une vallée d'autre part (rayons 1 et 3) est 2d sin α. Or α, l'angle d'incidence rasante, ne peut être en position de Bragg que de façon purement accidentelle. Les interférences entre ces rayons sont destructives et l'effet d'autant plus marqué que α sera proche de $2d \sin \alpha = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ —formule simplifiée qui ne tient pas compte des effets de réfraction dus au potentiel interne—. Ajouté à des effets d'ombre purement géométriques, c'est au moins ainsi que Van Hove et al. expliquent ce phénomène spécifique de la croissance couche par couche (Franck, Van der Merwe), et qui permet de contrôler le nombre de couches déposées (voir Surf. Sci. 168 - 1986 - 423 pour plus de détails sur ces oscillations ainsi que F. Turco et al. Revue de Physique Appliquée 22 - 1987 - 827).

Remarques finales

1°) En fait, même dans le cas d'une surface atomiquement plane, tous les électrons ne sont pas susceptibles d'interférer. Il faut qu'ils soient issus de la zone de cohérence (spatiale et temporelle) Δx, qui est limitée par la dispersion énergétique des faisceaux incidents $\Delta E/E$ et par la divergence du faisceau sur l'échantillon β_s. On obtient $\Delta x = \lambda/2\beta_s\,[1 + \Delta E/2E]^{1/2}$ soit typiquement ≈ 1000Å.

2°) La présence de la surface modifie la position normalement occupée par les atomes dans le réseau tridimensionnel. On distingue en fait trois types de déplacements illustrés sur la figure n°38.

a) La relaxation de surface se caractérise par une variation de l'écartement entre le dernier plan atomique et le plan sousjacent.

Il peut s'agir de relaxation normale vers l'intérieur $d' < d$ ou vers l'extérieur $d' > d$, voire de relaxation parallèle à la surface.

b) L'ondulation de surface se manifeste dans les matériaux ionocovalents comme Ga As lorsque les anions et les cations subissent un déplacement vertical alterné (exemple As vers l'extérieur et Ga vers l'intérieur).

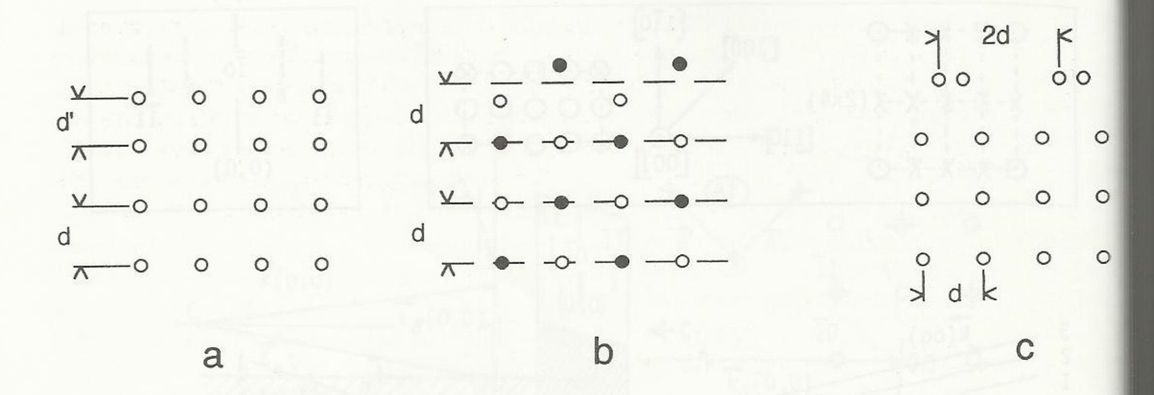


Fig. 38 (d'après [18]).

c) La reconstruction de surface proprement dite se produit lorsque la périodicité des atomes dans le plan de la surface n'est plus la même que celle du solide à 3 d. La situation évoquée dans la question n°4 combine en fait « reconstruction et ondulation ». Voir Noguera [18] pour plus de détail sur le point 2°.

3°) Outre son intérêt au plan fondamental pour la science des surfaces, l'épitaxie présente un intérêt capital au plan appliqué notamment pour l'industrie des semiconducteurs. Elle conditionne en effet la réalisation de la plupart des dispositifs intervenant en microélectronique et optoélectronique qu'il s'agisse de contact métal-semiconducteur (contact ohmique ou diode Schottky) ainsi que des structures plus élaborées comme les super-réseaux à puits quantiques. (... Pb. 10 et Pb. V 9).

• Problème n°5 : Distinction entre alliages ordonnés et alliages désordonnés

Suivant les conditions d'élaboration, l'alliage Cu_3 Au (type L 12) peut être obtenu dans la phase ordonnée ou désordonnée. La phase ordonnée correspond à un cristal cubique simple ayant un atome d'or en 000 et 3 atomes de cuivre respectivement en 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2 et 0 1/2 1/2. Dans la phase désordonnée tous les sites précédents sont aléatoirement occupés soit par des atomes d'Au (P_{Au} = 25%) soit par des atomes de cuivre (P_{Cu} = 75%).

Etablir l'expression des facteurs de structure de chacune de ces deux phases. Indexer les anneaux relatifs aux diagrammes de poudre correspondants, diagrammes 39 a et b représentés sur les figures ci-dessous. Au préalable, on aura précisé quel diagramme correspond à la phase ordonnée.

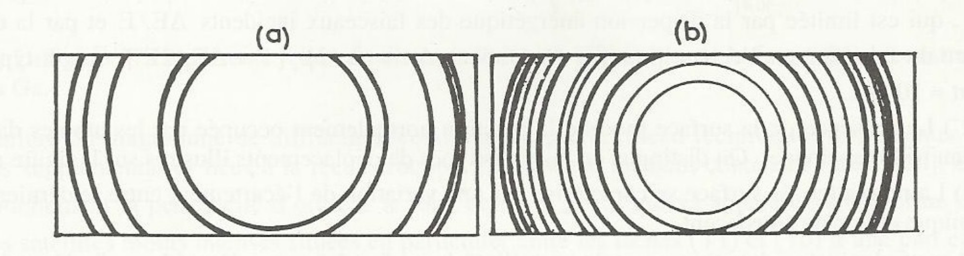


Fig. 39 : Diagrammes de poudre
de Cu_3 Au

En réalité selon la température d'élaboration de l'alliage on peut obtenir les phases intermédiaires entre les phases extrêmes évoquées plus haut. Chaque phase est caractérisée par un paramètre d'ordre à grande distance, S, tel que $S = (P_A - N_A)/(1 - N_A)$ où N_A représente la fraction d'atomes A de l'alliage et P_A la probabilité pour que ce type d'atome occupe effectivement les sites qui lui sont attribués dans la phase ordonnée. Indiquer brièvement comment la diffraction des rayons X permet d'accéder expérimentalement au paramètre d'ordre S et pourquoi la méthode est relativement inopérante dans le cas du laiton β (type L2) dont le phase ordonnée cubique simple comporte un atome de Cu en 000 et un atome de Zn en 1/2 1/2 1/2.

Solution :

Le facteur de structure de l'alliage Cu_3Au dans sa phase ordonnée est de la forme :

$$F_0(h,k,l) = f_{Au} + f_{Cu}\{\exp - i\pi(h+k) + \exp - i\pi(h+l) + \exp - i\pi(k+l)\}$$

et il ne s'annule pour aucune des réflexions du système cubique. Dans la phase désordonnée l'édifice peut être assimilé à un cristal cubique à faces centrées ayant pour motif (moyen) un atome résultat de l'association de 3/4 de Cu et de 1/4 de Au. Le facteur de structure est alors :

$$F_D(h,k,l) = f_{(3Cu+Au)/4}\{1 + \exp - i\pi(h+k) + \exp - i\pi(h+l) + \exp - i\pi(k+l)\}$$

Les réflexions pour lesquelles les indices h, k et l n'ont pas la même parité seront donc interdites et leur absence dans le diagramme expérimental sera donc caractéristique d'une phase désordonnée.

Les intensités attendues dans les 2 situations extrêmes se déduisent aisément du tableau donnant le facteur de structure des différentes réflexions.

Cu_3Au	Réflexions	$F_0(hkl)$ — Alliage ordonné	$F_D(hkl)$ — Alliage désordonné
	(100)	$f_{Au} - f_{Cu}$ (RS)	0
	(110)	$f_{Au} - f_{Cu}$ (RS)	0
	(111)	$f_{Au} + 3f_{Cu}$	$4f_{\frac{3Cu}{4}+\frac{1}{4}Au}$
	(200)	$f_{Au} + 3f_{Cu}$	$4f_{\frac{3Cu}{4}+\frac{1}{4}Au}$
	(210)	$f_{Au} - f_{Cu}$ (RS)	0
	(211)	$f_{Au} - f_{Cu}$ (RS)	0
	(220)	$f_{Au} + 3f_{Cu}$	$4f_{\frac{3Cu}{4}+\frac{1}{4}Au}$
	(221) (300) confondues	$f_{Au} - f_{Cu}$ (RS) $f_{Au} - f_{Cu}$ (RS)	0 0

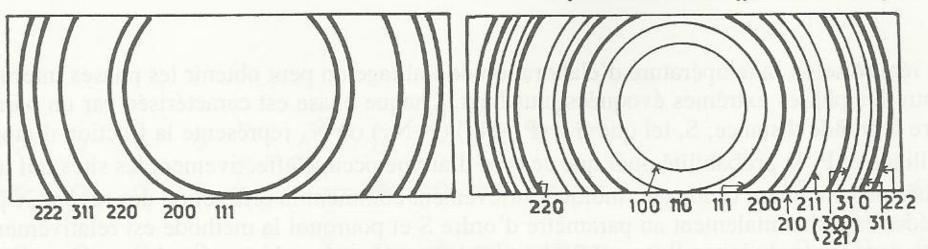


Fig. 40 : Indexation des anneaux de diffraction.

La mesure des intensités des raies normalement interdites par la structure complément désordonnée (et appelées raies de surstructure) permet donc d'accéder expérimentalement au paramètre d'ordre S de Bragg et Williams (paramètre qui varie entre 0 et 1 quand on passe de la phase désordonnée à la phase complément ordonnée). La diffraction des rayons X est relativement inopérante dans le cas du laiton β car les raies de surstructure (qui correspondent à h + k + l impair) ont une amplitude très faible même pour la phase complètement ordonnée ($f_{Zn} - f_{Cu} \approx Z(Zn) - Z(Cu) = 30 - 29$). Dans un tel cas, déjà évoqué pour KCl (Pb. n°2), la diffraction des neutrons s'avère plus précise : voir Problème n°7.

• Problème n°6 : Etude radiocristallographique de l'alliage Au Cu

L'édifice cristallin relatif à la phase ordonnée de Au Cu (type L10) est représenté sur la figure 41.

1°) Décrire (réseau de Bravais et motif) cet édifice. Enumérer la séquence des premières réflexions non équivalentes relatives au réseau dans un ordre qui correspondrait à des angles de Bragg croissants. Donner l'expression du facteur de structure. En déduire la règle précisant l'amplitude des différentes réflexions (fortes, faibles, interdites ?)

2°) La phase désordonnée de cet alliage est cubique (c = a) et les sites des atomes de cuivre et d'or désormais équivalents sont occupés de façon aléatoire par un type d'atome ou l'autre. Décrire le nouvel édifice cristallin. Enumérer l'ordre des premières réflexions non équivalentes autorisées (après avoir donc éliminé les réflexions interdites) ;

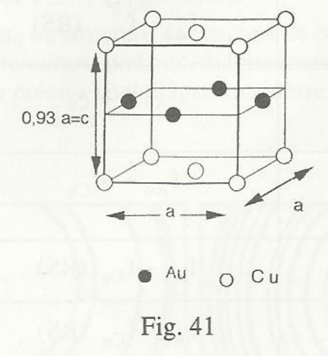


Fig. 41

◦ ***Solution :***

1°) La maille représentée est une maille d'ordre 2 car si on prend l'origine sur un atome de Cu situé à un sommet, on constate que des nœuds du réseau sont aussi situés au centre des faces carrées.

Le réseau de Bravais tetragonal (ou quadratique) à 2 bases centrées (c) n'existant pas, la description correcte de l'édifice est : réseau quadratique avec $a' = a\sqrt{2}/2$, c' = c ; motif 1 Cu en 000, 1 Au en 1/2 1/2 1/2.

Les distances entre les plans inter réticulaires sont données par $d_{hkl} = \left[\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{a'^2} + \frac{l^2}{c^2}\right]^{\frac{1}{2}}$ et permettent d'établir l'ordre des réflexions non équivalentes classées par valeurs de θ croissantes, soit d(hkl) décroissant, : (001), (100), (101), (111), (002) etc.

Toutes les réflexions sont autorisées et celles telles que h + k + l impair seront moins intenses que les autres. Toutefois, en anticipant sur la description de la phase désordonnées cfc on pourrait aussi décrire l'édifice représenté comme étant quadratique avec a' = a, c' = c dont le motif serait : 2 Cu en 000 et 1/2 1/2 0 ; 2 Au en 1/2 0 1/2 et 0 1/2 1/2.

La séquence des réflexions non équivalentes serait alors (100), (001), (110), (101), (111), (200), (002), (210), (201), (102), (211), (112)...

Le facteur de structure correspondrait à l'expression :

$$F(h,k,l) = f_{Cu}(1 + e^{-i\pi(h+k)}) + f_{Au}(e^{-i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)})$$

et les réflexions interdites correspondraient à des valeurs de h et de k ayant des parités différentes. De plus les réflexions correspondant à h, k et l de même parité seraient fortes ($F_M = 2f_{Cu} + 2f_{Au}$) alors que les réflexions telles que l a une parité différente de celle de h et k seraient faibles ($F_m = 2f_{Cu} - 2f_{Au}$).

La séquence des réflexions autorisées s'établirait ainsi : (001) et (110) : F_m puis (111), (200) et (002) : F_M ; (201) (112) : F_m ; (220) et (202) : F_M etc.

On retrouverait bien sûr, le même espace réciproque avec la même géométrie (si on a pris soin d'effacer les réflexions interdites) et les mêmes intensités aux mêmes angles de Bragg car la nature se moque de la façon dont nous décrivons. Par contre l'indexation des nœuds serait différente puisque les repères $\vec{a}, \vec{b}$ dans le plan carré ayant changé, les orientations de $\vec{B}, \vec{A}$ auraient changé en conséquence.

2°) La phase ordonnée est cfc avec un atome $\frac{Cu}{2} + \frac{Au}{2}$ en 000.

Les réflexions pour lesquelles h, k et l n'ont pas la même parité sont interdites.

La séquence des réflexions autorisées est (111), (200), (220), (311), (222) etc. Par rapport à la description des réflexions relative à la maille quadratique d'ordre 2, on observera que la séquence obtenue ici résulte de la disparition des réflexions antérieurement faibles et de la condensation en une seule réflexion de 2 réflexions initialement non équivalentes (exemple 200 et 002).

• Problème n°7 : Diffraction des neutrons par le diamant

La figure ci-dessous représente l'adaptation d'un diagramme de diffraction de neutrons par le diamant (c.f.c. avec 2 atomes de C en 0, 0, 0 et 1/4, 1/4, 1/4 ; maille a = 3,56Å - voir fig. 1d).

Corrigée de facteurs expérimentaux et des effets liés à la température, elle représente de fait la variation angulaire des intensités diffusées en considérant, ici, qu'elles sont uniquement proportionnelles au carré du facteur de structure F(h, k, l).

- Indexer les 3 réflexions représentées sur la figure.
- Justifier le fait qu'elles ont un poids inégal.
- En déduire la longueur d'onde associée, λ, et l'énergie cinétique E_c (en eV) des neutrons incidents.

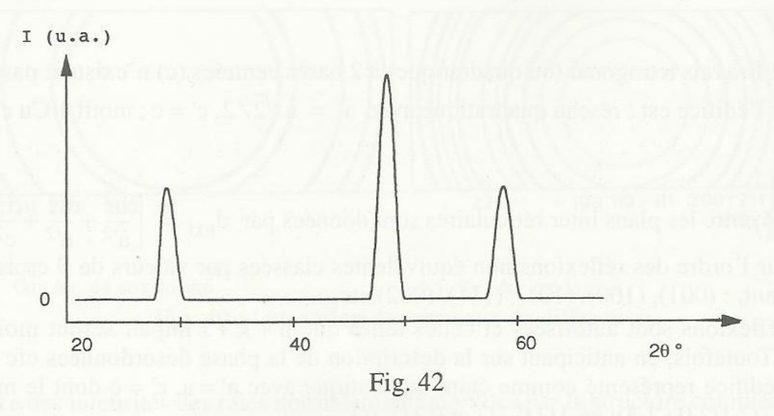


Fig. 42

Par rapport à la diffraction des rayons X mise en œuvre avec des longueurs d'onde comparables (cf Fig. 26, Pb 2) on peut observer que le facteur de diffusion atomique des neutrons, f (n) ne dépend pas de θ. Que vous inspire cette remarque ? (M, h, e).

Solution :

$$F(h,k,l) = \underbrace{f_C\left(1 + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}\right)}_{\text{motif}} \underbrace{\left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}\right)}_{\text{Réseau c.f.c.}}$$

L'ordre des 3 premières réflexions autorisées est (111), (220) et (311) -cf Fig. 25-. En intensité, leur poids est donné par $F(h, k, l) \times F^x(h, k, l)$ soit respectivement : $2(4f_c)^2$, $(8f_c)^2$ et $2(4f_c)^2$, le coefficient 2 provenant de $(1 + i)(1 - i)$. L'angle $2\theta_{311}$ est sensiblement égal à 58°.

— La loi de Bragg pour cette réflexion conduit à $\lambda = 1{,}04$ Å

$\lambda = h/Mv$; $E_c = (1/2)\,Mv^2 = h^2/2M\lambda^2$ soit $E(eV) = [0{,}28/\lambda\,(\text{Å})]^2$

$E = 72{,}5\ 10^{-3}$ eV.

— Le facteur de diffusion atomique des neutrons est isotrope parce que les neutrons (neutres) n'interagissent pas avec les électrons (comme le font les rayons X) mais ici avec le noyau atomique. La dimension de ce noyau est petite devant λ alors que la taille du cortège électronique est comparable à λ. La composition des phases qui est prise en compte dans le facteur de diffusion atomique des rayons X (voir problème n°2) n'a pas de raison d'être pour les neutrons thermiques.

Commentaires sur la diffraction des neutrons (Prix Nobel 1994).

Les neutrons considérés ici sont appelés thermiques car leur énergie est de l'ordre de k_BT (soit $25\ 10^{-3}$ eV à l'ambiante) ; ils sont fournis par des réacteurs nucléaires comme celui de l'Institut Langevin Laüe à Grenoble.

En diffraction cristalline et par rapport aux rayons X, l'intérêt de leur mise en œuvre réside dans le fait que l'amplitude diffusée par un atome ne présente pas de corrélation avec son numéro atomique (alors qu'elle est ≈ proportionnelle à Z pour les rayons X). Ainsi l'amplitude diffusée par les éléments légers comme H, C est comparable à celle des autres éléments et qu'elle peut être significativement différentes pour 2 éléments voisins.

Les applications de la diffraction neutronique concernent donc l'analyse structurale de matériaux comme les polymères (C-H) ou des alliages de type CuZn (qui donnaient lieu en diffraction des

rayons X à certaines réflexions de trop faible amplitude même dans leur phase ordonnéee : $f_{Cu} - f_{Zn}$ car Z = 28 et Z = 29 ; voir Pb n°5 et aussi Pb n°2 pour KCl.

Le neutron est aussi doté d'un spin $\pm 1/2$ ce qui lui permet d'interagir avec les moments magnétiques des atomes (dans une interaction cette fois non ponctuelle) et conduit à leur emploi pour l'analyse des structures magnétiques (ferro, ferri, antiferro etc). C.G. Shull a obtenu le prix Nobel de Physique en 1994 pour des travaux de ce type — voir Problème n°11 pour plus de détails —.

A ces interactions élastiques (sans changement de λ et donc cohérentes) s'ajoutent des interactions avec échange d'énergie avec les phonons et les magnons (voir Pb III 7 pour ces interactions inélastiques) et dont l'étude valut à BN Brockhouse de partager le prix Nobel avec Shull.

- **Problème n° 8 : Diffraction des structures modulées. Application aux ondes de densité de charge**

On considère une rangée atomique comportant N atomes équidistants de « a » (N est pair, très grand). La charge électronique portée par chaque atome est la somme d'un terme commun à tous les atomes et d'un terme variant sinusoïdalement avec la position, dans la rangée, de l'atome considéré (la périodicité de cette modulation est « d » (> a). Pour l'atome en position ma, le facteur de diffusion atomique sera donc donné par l'expression :

$$f(m\vec{a}) = f_1 + f_2 \cos\vec{q} \cdot m\vec{a}$$

dans laquelle : $|q| = 2\pi/d$ et $\vec{q} // \vec{a}$.

1°) En prenant en compte le terme de déphasage, $e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}}$, établir l'expression donnant l'amplitude diffusée par les N atomes dans la direction $\vec{k}$ quand ces atomes sont soumis à un rayonnement incident de vecteur d'onde $\vec{k}_0$ ($|\vec{k}_0| = |k|$ et $\Delta\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}$). En déduire les conditions imposées à $\Delta\vec{k}$ pour que l'amplitude diffusée résultante ne soit pas nulle. Représentation dans l'espace réciproque.

Vérifier que quand la modulation est nulle, on retrouve bien les conditions habituelles de diffraction $\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi n$ et montrer que la présence de la modulation induit l'existence de raies satellites dans le diagramme de diffraction. (conseil : exprimer le cosinus en utilisant la notation d'Euler).

2°) On considère l'hypothèse d = 2a. Où se situent les raies satellites ? Quelle est leur amplitude ? Quelle est l'amplitude des raies principales ? Comparer avec le résultat établi directement à l'aide du facteur de structure d'une rangée d'atomes alternés. Considérer en particulier les résultats relatifs à $|\Delta\vec{k}| = 2\pi/a$ et $|\Delta\vec{k}| = \pi/a$.

3°) La modulation sinusoïdale a une période incommensurable avec la période du réseau : d/a est irrationnel.

Dans le cas de la chaîne considérée, préciser la position des raies satellites par rapport aux raies principales pour d/a = 3,6.

Dans un cristal lamellaire de type « graphite » (*cf.* Ex. I. 17) on considère une onde de densité de charge de la forme $\Delta\rho(r) = \Delta\rho(\cos\vec{q}_1\vec{r} + \cos\vec{q}_2\vec{r} + \cos\vec{q}_3\vec{r})$ et incommensurable ; représenter schématiquement l'allure du diagramme de diffraction (ou du réseau réciproque) obtenu par transmission d'électrons à incidence normale sachant que $|q_1| = |q_2| = |q_3| = 2\pi/3{,}6\,a$; que ces 3 vecteurs sont co-planaires (plan des couches) à 120° les uns des autres et dirigés parallèlement aux axes principaux du réseau.

Solution :

1°) $A = \sum_{m=1}^{N} f(m\vec{a})\, e^{-i\Delta\vec{k}\cdot m\vec{a}}$

En développant f (ma), on obtient un premier terme, $\sum_{m=1}^{N} f_1 e^{-i\Delta\vec{k}\cdot m\vec{a}}$, qui correspond à l'amplitude diffusée par le réseau non perturbé. Cette amplitude sera non nulle (et égale à Nf_1) uniquement quand $\Delta\vec{k}\cdot\vec{a} = 2\pi n$ (n entier). C'est la condition habituelle $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ (voir résumé de cours).

En utilisant les notations d'Euler, le 2ème terme se réduit à :

$$\sum_{m=1}^{N} (f_2/2)\,(e^{i\vec{q}m\vec{a}} + e^{-i\vec{q}m\vec{a}})\, e^{-i\Delta\vec{k}m\vec{a}}$$

Il sera non nul pour $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q})\,\vec{a} = 2\pi n$. Les amplitudes des raies satellites correspondantes seront alors égales à $Nf_2/2$.

La figure 43 représente la distribution électronique dans l'espace direct (en haut) et l'amplitude pondérée des taches de diffraction dans l'espace réciproque (en bas).

Pour les raies principales, $\Delta\vec{k}\cdot\vec{a} = 2\pi n$ correspond à $\Delta k_{//} = n2\pi/a$ (avec $\Delta k_{//}$ projection de $\Delta\vec{k}$ sur l'axe Ox // $\vec{a}$).

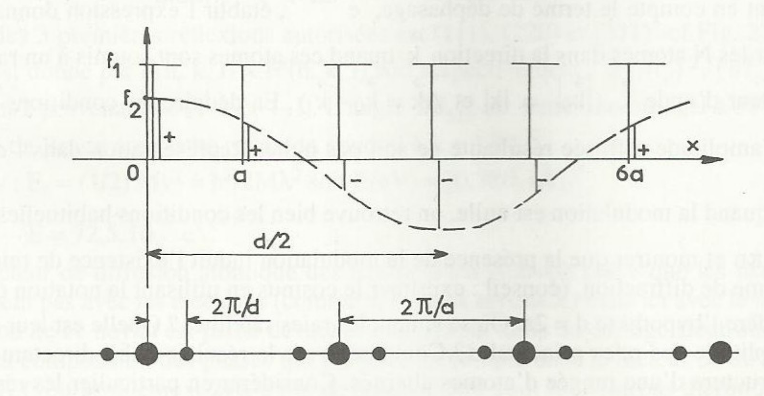


Fig. 43

Pour les raies satellites, $(\Delta\vec{k} \pm \vec{q})\,\vec{a} = 2\pi n$ conduit à $\Delta k_{//}\,.\,a = 2\pi n \mp 2\pi a/d$. Ces raies, de poids $Nf_2/2$, disparaissent quand f_2 est nul.

2°) Dans l'hypothèse où d = 2a, les raies satellites adjacentes vont se rejoindre et se confondre. Leur amplitude sera Nf_2. L'amplitude des raies principales n'a pas changée.

Ce résulat peut être obtenu directement en considérant qu'il s'agit désormais d'un réseau de maille d = 2a constitué d'un atome Z_1 en O tel que $f_{Z1} = f_1 + f_2$ et d'un atome Z_2, en position 1/2 (de d), tel que $f_{Z2} = f_1 - f_2$.

Ce n'est autre que la situation étudiée dans l'exercice I. 18. Il y a N/2 motifs et le pas du réseau réciproque est π/a. L'amplitude affectée aux nœuds pairs (tels que $\Delta k_{//} = 2\pi/a$, par exemple) sera

2°) Dans le cas du composé ternaire $Ga_xAl_{1-x}As$, expliciter l'expression générale de F(hkl) et indiquer l'évolution de F(200) en fonction de x. Remarque.

Solution :

1°) $F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp -i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)$, soit ici :

$$F(h, k, l) = \left(f_{As} + f_{Al}e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}\right)\sum_{j'} \exp -i2\pi(hu_{j'} + kv_{j'} + lw_{j'}).$$

Le terme $\left(\ \right)$ représente la contribution du motif et le terme $\sum_{j'}$, celle du réseau c.f.c avec $u_{j'}, v_{j'}, w_{j'}$ = (000), (1/2 1/2 0), (0 1/2 1/2) et (1/2 0 1/2). Les réflexions pour lesquelles h, k et l n'ont pas la même parité sont interdites, d'où le tableau :

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	Fig. 44
F(h, k, l)	$f_{As} + if_{Al}$	$f_{As} - f_{Al}$	$f_{As} + f_{Al}$	$f_{As} - if_{Al}$	$f_{As} - f_{Al}$
AlAs	33 + i 13	20	46	33 - i 13	20
GaAs	33 + i 31	2	64	33 - i 31	2

Quand on a affaire au silicium, outre les réflexions interdites par le réseau c.f.c, seront interdites les réflexions telles que h + k + l = 2 + 4n, à cause des 2 atomes identiques constituant le motif comme les réflexions (200) et (222) par exemple (cf. Pb n°1)

$$2°)\ F(h, k, l) = \left(f_{As} + [xf_{Ga} + (1-x)f_{Al}]\,e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}\right)\sum_{j'}$$

$F(200) = f_{As} - xf_{Ga} - (1-x)f_{Al}$. Quand x passe de 0 à 1, F(200) va décroître linéairement de 20 à 2 (la réflexion 200 de GaAs est presque interdite). La mesure de l'intensité de cette réflexion (FF^x) doit permettre l'évaluation de x et donc d'établir la composition du semiconducteur ternaire.

(... Ex. V. 30)

• Problème n°10 : Facteur de structure des super-réseaux

On considère un cristal unidimensionnel, infini, de maille d = Na dont le motif est constitué par N atomes chimiquement différents mais équidistants de « a » (le facteur de diffusion atomique de l'atome en position j sera f_j).

1°) Comment se simplifie dans ce cas, l'expression générale du facteur de structure F (h, k, l).

2°) En fait le motif est constitué de N_1 atomes de l'expèce $A(f_j = f_A)$ suivis de N_2 atomes de l'espèce B $(f_j = f_B)$ de telle manière que l'édifice cristallin est désormais un super-réseau unidimensionnel (avec $N = N_1 + N_2$).

Après avoir effectué les sommes apparaissant dans F(h), reformuler F(h) en fonction de f_A, f_B et $\alpha = \exp-i\,(h2\pi/N)$.

3°) Préciser l'expression de F(h) dans les 3 hypothèses suivantes:

a) h = nN (n entier)

b) $h = n\,N/N_1 \neq n'N$

c) h = (2n + 1) N/2, N étant pair et N_1 impair.

4°) Expliciter l'ordre (h) des réflexions interdites quand $N_1 = N_2$ puis $N_1 = N_2/2$.

Vérifier la validité des résultats obtenus dans le cas simple où $N_1 = N_2 = 1$.

Des résultats établis en 3° déduire qu'à partir de l'ordre des réflexions maximales et des réflexions interdites, il est théoriquement possible de déterminer N_1 et N_2.

5°) Dans le cas général, exprimer la quantité FF^x qui conditionne l'intensité des rayons X diffractés par un tel édifice. On supposera pour simplifier que f_A et f_B sont réels et on exprimera le résultat en fonction des fonctions trigonométriques de l'angle 2π/N de ses multiples ou sous-multiples. Dans l'hypothèse où $N_1 = N_2 = N/2$, donner la loi de variation de l'intensité des premières réflexions autorisées quand N est très grand devant l'ordre des réflexions.

6°) Dresser un tableau comparatif donnant l'intensité des réflexions $1 \leq h \leq 13$ pour les 3 cas de figures suivants :

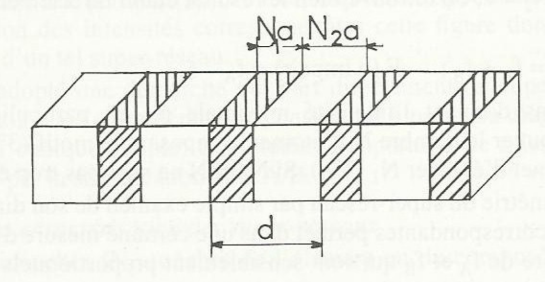
α) $N_1 = N_2 = 6$; β) $N_1 = 5$; $N_2 = 7$; γ) $N_1 = 6$; $N_2 = 7$

avec $f_A = 3\,f_B$. Remarques.

7°) L'édifice cristallin, désormais tridimensionnel, se déduit de la rangée décrite en 2° par des translations perpendiculaires à cette rangée du type $n\vec{a} + m\vec{b}$ ($\vec{a}$ suivant y, $\vec{b}$ suivant z avec $\vec{a} = \vec{b}$) de telle manière que le cristal résultant est constitué par l'empilement de N_1 couches atomiques de l'élément A (c.s de maille a) suivies de N_2 couches de l'élément B, cette structure se répétant à l'infini — voir figure —

Quelle est l'expression générale du facteur de structure de ce super- réseau ? Y a-t-il un changement significatif par rapport à la situation à une dimension.

8°) Représenter l'allure du diagramme de diffraction du super-réseau en se limitant au plan xOy. Partant de la représentation du réseau réciproque on affectera à chaque nœud une tache dont la taille sera proportionnelle à l'intensité des rayons X diffusés par les plans réticulaires de même indice dans l'hypothèse où $N_1 = N_2 = 6$.



Solution :

1°) L'expression générale (à 3d) du facteur de structure

$$F(h, k, l) = \sum f_j \exp -i2\pi (hu_j + kv_j + lw_j)$$

prend ici la forme

$$F(h) = \sum_{j=0}^{N-1} f_j \exp -i2\pi (hj/N)$$

car en coordonnées réduites (unité d = Na) la position de l'atome j est $u_j = j/N$.

2°) Appliqué à un motif composé de N_1 atomes A suivis de N_2 atomes B, la forme de F(h) devient :

$$F(h) = f_A \sum_{j=0}^{N_1-1} \exp -i2\pi h (j/N) + f_B \sum_{j=N_1}^{N-1} \exp -i2\pi (j/N)$$

En effectuant la somme des 2 progressions géométriques de raison $\alpha = e^{-ih\Phi}$ avec $\Phi = 2\pi/N$, on obtient :

$$F(h) = f_A \frac{1-\alpha^{N_1}}{1-\alpha} + f_B \alpha^{N_1} \frac{1-\alpha^{N_2}}{1-\alpha} \qquad (1)$$

Cette forme est indéterminée (0/0) quand $\alpha = 1$ (voir 3°a) sinon elle peut s'écrire (car $\alpha^N = 1$) :

$$F(h) = (f_A - f_B)(1 - \alpha^{N_1})/(1 - \alpha) \qquad (2)$$

3°) a) Quand l'ordre des réflexions h est tel que h = nN (n entier) l'expression (1) est indéterminée (0/0). On lève l'indétermination en effectuant le rapport des dérivées (par rapport à n ou h). On obtient : $F(h = nN) = N_1 f_A + N_2 f_B$.

L'amplitude des réflexions est maximale (en particulier pour h = N).

b) Quand $h = n\, N/N_1 \neq kN$, le numérateur s'annule sans annuler le dénominateur (exp. 2).

Les réflexions correspondantes sont interdites.

c) Quand N_1 est impair et N pair, l'expression 2 de F(h) se simplifie — $F(h) = f_A - f_B$ — pour h = (2n+1) N/2 car les exponentielles sont égales à -1.

4°) Quand $N_1 = N_2$, les réflexions paires seront interdites (voir 3°b) à l'exclusion de la réflexion $h = n(N_1 + N_2)$ qui, elle, sera maximale (voir 3°a).

Quand $N_1 = N_2/2 = N/3$, les réflexions h multiples de 3 seront interdites (à l'exclusion des réflexions multiples de N).

Dans le cas où $N_1 = N_2 = 1$, on retrouve bien le résultat établi directement dans l'exercice I-18 à savoir :

$$F(h \text{ pair}) = f_A + f_B \,; \qquad F(h \text{ impair}) = f_A - f_B.$$

L'ordre des réflexions donnant l'intensité maximale (et en particulier la première de ces réflexions) permet de trouver le nombre N d'atomes composant le motif (3°a) alors que l'ordre des réflexions interdites permet d'évaluer N_1 (3°b). Si N_1 et N ne sont pas trop élevés, il est donc possible de déterminer la géométrie du super-réseau par simple examen de son diagramme de diffraction. L'analyse des intensités correspondantes permet dans une certaine mesure d'effectuer l'analyse chimique (par l'intermédiaire de f_A et f_B qui sont sensiblement proportionnels à Z(A) et Z(B) — voir Pb n°9 —.

5°) En multipliant par les grandeurs conjuguées, les fonctions du type $1 - e^{i\Phi}$ deviennent $2 - e^{i\Phi} - e^{-i\Phi} = 2 - 2\cos\Phi = 4\sin^2(\Phi/2)$ d'où $F(h) \cdot F^x(h) = \dfrac{(f_A - f_B)^2 \sin^2(N_1 h\pi/N)}{\sin^2(h\pi/N)}$, résultat qui ne s'applique que dans l'hypothèse où il n'y a pas indétermination : $h \neq Nn$. Dans l'hypothèse inverse : $F(h)F^x(h = nN) = (N_1 f_A + N_2 f_B)^2$.

Quand le nombre d'atomes constituant le super-réseau est grand et que les sous-couches ont la même épaisseur, l'intensité des premiers ordres de réflexion obéit à :

$$F(h) \cdot F^x(h) \cong \frac{N^2}{h^2\pi^2}(f_A - f_B)^2$$

Seuls les ordres impairs sont autorisés et leur intensité décroîtra comme $1/h^2$.

6°) Voir tableau (unité f_B^2).

h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$N_1 = N_2 = 6$	60	0	8	0	4,3	0	4,3	0	8	0	60	580	60
$N_1 = 5$ $N_2 = 7$	56	4	4	4	0,3	4	0,3	4	4	4	56	484	56
$N_1 = 6$ $N_2 = 7$	51	1,4	8	1,3	3	1,8	1,8	3	1,3	9	1,4	51	625

Cette application numérique confirme l'analyse générale effectuée en 3°, à savoir que l'observation des intensités diffractées permet de déduire les nombres N_1 et N_2 de couches constituant le super-réseau. En particulier l'ordre pour lequel l'intensité est maximale permet de déterminer $N = N_1 + N_2$ ($h = 12$ pour α et β ; $h = 13$ pour γ). En outre, les réflexions paires (excepté $h = nN$) sont interdites quand $N_1 = N_2$.

7°) En termes cristallographiques, la (super) maille est quadratique ($d = Na$; $b = c = a$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Dans cette super maille les coordonnées v_j et w_j sont telles que $v_j = w_j = 0$ d'où $F(h, k, l) = F(h)$ quelles que soient les valeurs particulières prises par k et l.

8°) Le super-réseau réciproque peut être construit à partir de 3 vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ orthogonaux et tels que : $|B| = |C| = 2\pi/a$; $|A| = 2\pi/d$. En se limitant au plan (A, B) les nœuds successifs le long des rangées (h, 0) seront donc N fois plus resserrés que les nœuds successifs le long des rangées (0, k).

La figure 45 représente une partie du réseau réciproque correspondant. Ayant pondéré les nœuds de ce réseau en fonction des intensités correspondantes cette figure donne aussi l'allure du diagramme de diffraction d'un tel super-réseau.

N.B. : Nous avons adopté une démarche qui part directement du super-réseau pour aboutir au diagramme de diffraction. Une autre démarche consisterait à partir du diagramme de diffraction du réseau élémentaire (ici cubique simple) et à étudier l'apparition de raies satellites associées à la super périodicité créée par la stratification A/B/A/B.

Commentaires sur la caractérisation des super-réseaux

Les structures multicouches (N_1 couches de l'élément ou du composé A, N_2 couches de l'élément ou du composé B) sont des structures préparées par évaporation séquentielle des constituants

5°) En multipliant par les grandeurs conjuguées, les fonctions du type $1 - e^{i\Phi}$ deviennent $2 - e^{i\Phi} - e^{-i\Phi} = 2 - 2\cos\Phi = 4\sin^2(\Phi/2)$ d'où $F(h) \cdot F^x(h) = \dfrac{(f_A - f_B)^2 \sin^2(N_1 h\pi/N)}{\sin^2(h\pi/N)}$, résultat qui ne s'applique que dans l'hypothèse où il n'y a pas indétermination : $h \neq Nn$. Dans l'hypothèse inverse : $F(h) F^x(h = nN) = (N_1 f_A + N_2 f_B)^2$.

Quand le nombre d'atomes constituant le super-réseau est grand et que les sous-couches ont la même épaisseur, l'intensité des premiers ordres de réflexion obéit à :

$$F(h) \cdot F^x(h) \cong \frac{N^2}{h^2 \pi^2} (f_A - f_B)^2$$

Seuls les ordres impairs sont autorisés et leur intensité décroîtra comme $1/h^2$.

6°) Voir tableau (unité f_B^2).

h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$N_1 = N_2 = 6$	60	0	8	0	4,3	0	4,3	0	8	0	60	580	60
$N_1 = 5$ $N_2 = 7$	56	4	4	4	0,3	4	0,3	4	4	4	56	484	56
$N_1 = 6$ $N_2 = 7$	51	1,4	8	1,3	3	1,8	1,8	3	1,3	9	1,4	51	625

Cette application numérique confirme l'analyse générale effectuée en 3°, à savoir que l'observation des intensités diffractées permet de déduire les nombres N_1 et N_2 de couches constituant le super-réseau. En particulier l'ordre pour lequel l'intensité est maximale permet de déterminer $N = N_1 + N_2$ ($h = 12$ pour α et β ; $h = 13$ pour γ). En outre, les réflexions paires (excepté $h = nN$) sont interdites quand $N_1 = N_2$.

7°) En termes cristallographiques, la (super) maille est quadratique ($d = Na$; $b = c = a$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Dans cette super maille les coordonnées v_j et w_j sont telles que $v_j = w_j = 0$ d'où $F(h, k, l) = F(h)$ quelles que soient les valeurs particulières prises par k et l.

8°) Le super-réseau réciproque peut être construit à partir de 3 vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$ orthogonaux et tels que : $|B| = |C| = 2\pi/a$; $|A| = 2\pi/d$. En se limitant au plan (A, B) les nœuds successifs le long des rangées (h, 0) seront donc N fois plus resserrés que les nœuds successifs le long des rangées (0, k).

La figure 45 représente une partie du réseau réciproque correspondant. Ayant pondéré les nœuds de ce réseau en fonction des intensités correspondantes cette figure donne aussi l'allure du diagramme de diffraction d'un tel super-réseau.

N.B. : Nous avons adopté une démarche qui part directement du super-réseau pour aboutir au diagramme de diffraction. Une autre démarche consisterait à partir du diagramme de diffraction du réseau élémentaire (ici cubique simple) et à étudier l'apparition de raies satellites associées à la super périodicité créée par la stratification A/B/A/B.

Commentaires sur la caractérisation des super-réseaux

Les structures multicouches (N_1 couches de l'élément ou du composé A, N_2 couches de l'élément ou du composé B) sont des structures préparées par évaporation séquentielle des constituants

A puis B (l'opération étant répétée) en utilisant par exemple l'épitaxie par jets moléculaires — voir Pb. n°4 —.

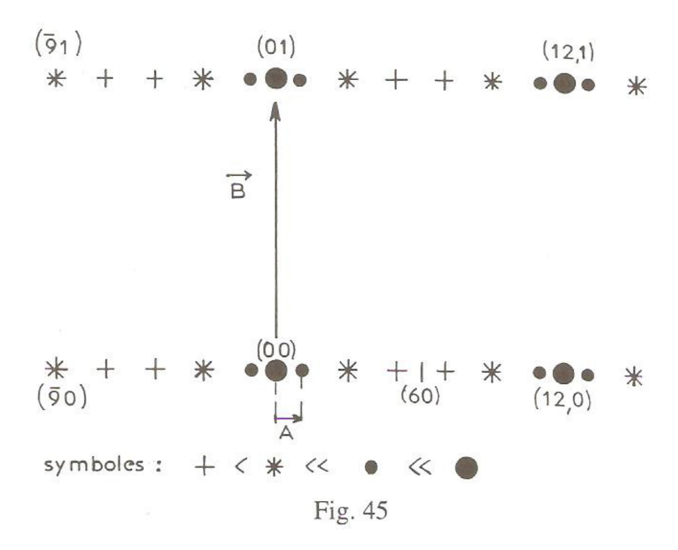


Fig. 45

La période de ces structures (de 10 à 200 Å) en fait des objets particulièrement intéressants comme monochromateurs et polariseurs de neutrons ainsi que comme miroirs à rayons X opérant à incidence normale (ainsi les systèmes W/C permettront peut être de tourner la difficulté qu'il y a à focaliser les rayons X — voir commentaire de l'exercice IV n°30).

Enfin pour la physique des solides, les super-réseaux semiconducteurs présentent un intérêt considérable tant du point de vue fondamental qu'appliqué depuis qu'Esaki et Tsu ont proposé en 1970, de telles microstructures. L'incidence de la super périodicité sur les états électroniques sera analysée dans les problèmes V 9 et 9 bis.

Quelle que soit leur constitution - sandwich magnétique / non magnétique (Fe/Ag ou Ni/Cu) ou sandwich SC_1/SC_2 — il convient de les caractériser soit au cours de leur fabrication — par diffraction d'électrons à incidence rasante : Pb n°4 — soit à l'issue de celle-ci. Dans ce dernier cas, la méthode privilégiée est (avec la microscopie électronique) la diffraction des rayons X. Le but du présent exercice est d'illustrer la puissance de cette méthode qui permet de déterminer le nombre de couches des constituants ainsi que leur compostition chimique (voir aussi l'exercice précédent qui illustre une situation favorable) à partir de l'examen du diagramme de diffraction X. Quand les conditions d'épitaxie ne sont pas strictement satisfaites, les déformations du réseau imposées par les accords de maille peuvent aussi être analysées par cette méthode (voir Pb. II. 5 pour une étude élémentaire de ces déformations).

• Problème n°11 : Diffraction des rayons X et des neutrons : Probabilité de présence des électrons 3d du vanadium

I. Etude par diffraction des rayons X

1°) Lorsqu'un échantillon de vanadium pulvérulent est soumis à l'action d'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1{,}54$Å, il se produit une diffraction dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Numéro de la raie	1	2	3	4	5	6	7
Angle de Bragg	22,1°	30,5°	38,5°	46,0°	53,5°	61,7°	72,0°
Amplitude	32,6	30,2	23,6	22,4	19,2	17,8	16,6

Rétablir l'expression qui se déduit de la formule de Bragg et qui fait apparaître le paramètre « a » ainsi que les indices de Miller h, k, l de chaque raie pour un système cubique.

A partir des données précédentes, montrer que le vanadium cristallise avec le réseau cubique centré, calculer le paramètre de la maille et indexer les raies.

Quelles sont les valeurs de f_x, facteur de diffusion atomique, pour chacune des raies observées? Pouvez-vous préciser qualitativement les raisons pour lesquelles f_x est une fonction de l'angle θ et de la longueur d'onde λ?

2°) Il convient, dans une deuxième étape, d'établir la relation qui lie f_x à la densité électronique supposée de symétrie radiale. Quel est le déphasage existant entre un rayon diffusé et passant par le centre O de l'atome et un rayon diffusé passant par un point M de coordonnées r et α, défini selon la figure ci-dessous?

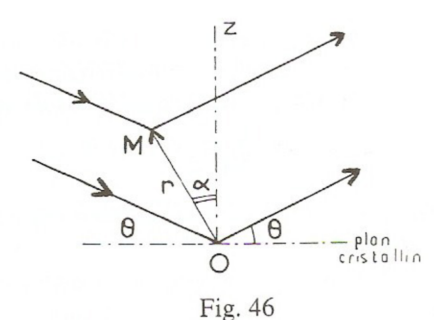


Fig. 46

Si $\rho(r)$ représente la densité d'électrons en M, montrer que la grandeur f_x, définie comme le rapport de l'amplitude diffusée par l'atome à celle diffusée par un électron, se met sous la forme :

$$f_X = \int_0^\infty U(r) \cdot \frac{\sin \mu r}{\mu \cdot r} \cdot dr \qquad (1)$$

où U(r). dr représente le nombre d'électrons contenu entre deux sphères de rayons r et r + dr.

Expliciter μ en fonction de θ et de λ.

II. Etude par diffraction des neutrons

1° - L'échantillon de vanadium est soumis maintenant à l'action d'un faisceau de neutrons issus d'un réacteur nucléaire dont la température interne est égale à 27°C. Quelle sera la longueur d'onde associée? ($h = 6{,}6\ 10^{-34}$J.s.).

2° - Le faisceau de neutrons donne un spectre de diffraction très semblable au précédent à deux remarques près : les raies sont déplacées vers les angles de Bragg plus faibles et il en est apparu une supplémentaire ; commenter ces résultats.

Les raies ont toutes la même amplitude égale à + 0,35. On appelle f_N le facteur de diffusion nucléaire des atomes. Quelle est sa valeur? Pourquoi cette indépendance vis-à-vis de λ et de θ?

Dans la suite du problème, on considérera que f_N est négatif comme le montrent des considérations sur lesquelles il n'est pas possible de s'étendre ici.

3° - Le faisceau de neutrons est maintenant polarisé, c'est-à-dire que tous les spins des neutrons sont parallèles. Par ailleurs le vanadium est placé dans un champ magnétique.

Il se produit une dépolarisation du faisceau neutronique que l'on peut mesurer. Le facteur de dépolarisation R est défini comme étant le rapport de l'intensité des deux états de polarisation parallèle et antiparallèle. On donne les valeurs suivantes de R pour les premières raies.

Numéro de la raie	1	2	3	4	5
Valeur de R	0,9880	0,9920	0,9968	0,9980	0,9988

Montrer que le rapport est égal à :

$$1 + 4 \cdot \frac{f_M}{f_N}$$

si l'on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique de l'atome de vanadium et si f_M est petit devant f_N comme on le vérifiera.

4° - Puisque f_x peut être relié à U(r), dire pourquoi f_M peut être aussi représenté par la formule analogue à la relation (1). On précisera la nouvelle signification physique de U(r).

On suppose que U(r) peut s'exprimer par une série de Fourier suivant l'expression :

$$U(r) = r \cdot \sum_m A_m \sin 2\pi m x .$$

Dans l'expression donnant f_M, ne peut-on remplacer sin θ/λ par une autre grandeur, compte tenu de ce développement en série de Fourier?

Préciser la valeur de x dans l'expression trouvée pour f_M. A quoi correspondra m dans l'expression transformée de sin θ/λ? Montrer que le remplacement de sin θ/λ suggére une borne d'intégration raisonnable. Laquelle et pourquoi? Calculer la valeur de A_m.

Parmi les raies observées, quelles sont celles que l'on doit prendre en considération?

En déduire la valeur de U(r) dont on calculera quelques points correspondants à :

r = 0,2Å, r = 0,4Å, r = 0,6Å, r = 0,8Å, r = 1,0Å.

Construire la courbe U en fonction de r.

Cet énoncé est partiellement celui proposé à l'agrégation de chimie 1976.

Solution :

I. Diffraction des rayons X

1° - Dans le système cubique, la distance « d » entre 2 plans reticulaires adjacents d'indice (h, k, l) est $d(hkl) = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$.

La formule de Bragg devient donc $\sin\theta(hkl) = \lambda((h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/2a$.

Le facteur de structure $F(hkl) = \sum_j f_j \exp -i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ efface pour le réseau cubique centré, les réflexions telles que h + k + l = impair et, par rapport au réseau cubique simple, il double l'amplitude diffusée par une maille ($F = 2f_j$).

Dans ces conditions, on peut dresser le tableau suivant :

Réflexion n°	h, k, l	θ(h, k, l) en degrés	sin θ (h, k, l)	a(Å) (calculé)	f_x
1	1 1 0	21,1	0,360	3,025	16,3
2	2 0 0	30,5	0,507	3,034	15,1
3	2 1 1	38,5	0,622	3,030	11,8
4	2 2 0	46	0,719	3,028	11,2
5	3 1 0	53,5	0,804	3,029	9,6
6	2 2 2	61,7	0,880	3,029	8,9
7	3 2 1	72	0,951	3,029	8,3

Le coefficient de diffusion atomique décroît avec θ car les atomes ne sont pas ponctuels vis-à-vis de la longueur d'onde du rayonnement — c.f. Ex. I. 22.

2° - Le déphasage entre les rayons diffusés en 0 et en M est :

$$\varphi = \overrightarrow{\Delta k} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{u}_0 - \vec{u}) \cdot \vec{r} = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin\theta \cdot \cos\alpha$$

Ce déphasage est le même pour tous les points d'une couronne de révolution autour de l'axe Oz dont le volume élémentaire est égal à $dv = 2\pi r^2 \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot dr$

f(x) correspond à l'intégrale étendue au volume de l'atome :

$$f_x = \int \rho(r) \exp i\varphi . dv$$

soit

$$f_x = 2\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr \int_0^\pi \exp i\left(\frac{4\pi r \sin\theta \cos\alpha}{\lambda}\right) \cdot \sin\alpha d\alpha .$$

$$f_x = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \cdot r^2 \frac{\sin(4\pi r \sin\theta)/\lambda}{(4\pi r \sin\theta)/\lambda} dr$$ qui a bien la forme de l'intégrale proposée

en posant :

$$U(r) = 4\pi\rho(r) r^2 \text{ et } \mu = 4\pi \sin\theta/\lambda .$$

II. Diffraction des neutrons

1°) La longueur d'onde associée aux neutrons est $\lambda = h/p$ avec $E_c = p^2/2M$, soit $\lambda(\text{Å}) = 0,286/\sqrt{E_c}$ (e.V.) or ici, $E_c = 3kT/2 \approx 40$meV d'où $\lambda \approx 1{,}42$Å.

2°) Les raies se resserrent parce que la longueur d'onde des rayonnements est plus courte ; la réflexion (4 0 0) apparait aussi : sin θ(400) = 2λ/a = 0,94 < 1.

Le facteur de diffusion nucléaire est égal, au signe près, à la moitié de l'amplitude des raies soit $f_N = -0{,}175$; il est indépendant de λ et θ car, si le cortège électronique diffuse les rayons X, c'est le noyau qui diffuse pour l'essentiel les neutrons et la dimension de celui-ci, petite devant la longueur d'onde des incidents n'introduit pas de déphasage entre les points diffusants d'un même atome.

3°) Les neutrons polarisés interagissent avec les atomes de vanadium eux-mêmes polarisés dans le champ magnétique et la dépolarisation est liée au fait que le spin des atomes de vanadium sera soit parallèle soit antiparallèle au spin des neutrons incidents.

Si on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique d'un atome l'amplitude diffusée est proportionnelle dans un cas à $f_N + f_M$, dans l'autre cas à $f_N - f_M$, d'où le rapport des intensités :

$$R = \frac{I(\uparrow\uparrow)}{I(\downarrow\uparrow)} = \left(\frac{f_N + f_M}{f_N - f_M}\right)^2.$$

Quand f_M est petit devant f_N : $R \approx 1 + \frac{4f_M}{f_N}$, et l'évolution de f_M avec l'ordre de la réflexion est la suivante :

h k l	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\frac{f_M}{f_N}$	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	$-0,8 \cdot 10^{-3}$	$-0,5 \cdot 10^{-3}$	$-0,3 \cdot 10^{-3}$
f_M	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,875 \cdot 10^{-4}$	$0,525 \cdot 10^{-4}$

f_M est effectivement petit devant f_N.

4°) f_M décroit comme f_x car le spin des atomes de vanadium est créé par le spin des électrons, le spin atomique résultant étant dû aux électrons 3d des couches externes de vanadium. La diffusion magnétique est donc liée à la distribution de ces électrons qui est représentée par U(r), d'où :

$$f_M = \int_0^{\infty} U(r) \cdot (\sin\mu r/\mu r) \cdot dr.$$

Comme d'une part, $\sin\theta/\lambda = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$ (voir I - 1°) et que, d'autre part, la distribution électronique $\rho(r)$ dans un cristal peut-être exprimée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G \exp i\vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_m \rho_m \exp i\frac{2\pi m}{a}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot r$$

— en tenant compte de ce que $G(h, k, l) \cdot d(h, k, l) = 2\pi$ —, on peut, dans l'expression proposée pour U(r), identifier x à la quantité sans dimension $\frac{r}{d(h, k, l)} = \frac{r(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{a}$ et l'entier m représentera l'ordre des différentes réflexions.

Enfin compte tenu du fait que l'intégration étendue au volume de l'atome peut, en première approximation, être limitée à la moitié de la distance interéticulaire le long de chacune des directions — soit d(h, k, l)/2 — on obtient l'expression suivante pour f_M :

$$f_M = \int_0^{\frac{d}{2}} r \cdot \sum_m A_m \sin\frac{2\pi m r}{d} \cdot \frac{\sin 2\pi n r/d}{2\pi n r/d} \cdot dr$$

$$= \frac{d}{2\pi n}\int_0^{\frac{d}{2}} \sum_m A_m \left[\cos\frac{2\pi(m-n)}{d} r - \cos\frac{2\pi(m+n)}{d} \cdot r\right] \cdot dr$$

3°) Les neutrons polarisés interagissent avec les atomes de vanadium eux-mêmes polarisés dans le champ magnétique et la dépolarisation est liée au fait que le spin des atomes de vanadium sera soit parallèle soit antiparallèle au spin des neutrons incidents.

Si on appelle f_M le facteur de diffusion magnétique d'un atome l'amplitude diffusée est proportionnelle dans un cas à $f_N + f_M$, dans l'autre cas à $f_N - f_M$, d'où le rapport des intensités : $R = \frac{I(\uparrow\uparrow)}{I(\downarrow\uparrow)} = \left(\frac{f_N + f_M}{f_N - f_M}\right)^2$.

Quand f_M est petit devant f_N : $R \approx 1 + \frac{4f_M}{f_N}$, et l'évolution de f_M avec l'ordre de la réflexion est la suivante :

h k l	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
$\frac{f_M}{f_N}$	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	$-0,8 \cdot 10^{-3}$	$-0,5 \cdot 10^{-3}$	$-0,3 \cdot 10^{-3}$
f_M	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,875 \cdot 10^{-4}$	$0,525 \cdot 10^{-4}$

f_M est effectivement petit devant f_N.

4°) f_M décroit comme f_x car le spin des atomes de vanadium est créé par le spin des électrons, le spin atomique résultant étant dû aux électrons 3d des couches externes de vanadium. La diffusion magnétique est donc liée à la distribution de ces électrons qui est représentée par U(r), d'où :

$$f_M = \int_0^\infty U(r) \cdot (\sin\mu r / \mu r) \cdot dr.$$

Comme d'une part, $\sin\theta/\lambda = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2a}$ (voir I - 1°) et que, d'autre part, la distribution électronique ρ (r) dans un cristal peut-être exprimée sous la forme :

$$\rho(r) = \sum_G \rho_G \exp i\vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_m \rho_m \exp i\frac{2\pi m}{a}(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \cdot r$$

— en tenant compte de ce que $G(h, k, l) \cdot d(h, k, l) = 2\pi$ —, on peut, dans l'expression proposée pour U(r), identifier x à la quantité sans dimension $\frac{r}{d(h, k, l)} = \frac{r(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{a}$ et l'entier m représentera l'ordre des différentes réflexions.

Enfin compte tenu du fait que l'intégration étendue au volume de l'atome peut, en première approximation, être limitée à la moitié de la distance interéticulaire le long de chacune des directions — soit d(h, k, l)/2 — on obtient l'expression suivante pour f_M :

$$f_M = \int_0^{\frac{d}{2}} r \cdot \sum_m A_m \sin\frac{2\pi m r}{d} \cdot \frac{\sin 2\pi n r/d}{2\pi n r/d} \cdot dr$$

$$= \frac{d}{2\pi n}\int_0^{\frac{d}{2}} \sum_m A_m \left[\cos\frac{2\pi(m-n)}{d} r - \cos\frac{2\pi(m+n)}{d} \cdot r\right] \cdot dr$$

L'intégration conduira à un résultat nul sauf si m = n, d'où :

$$f_M = \frac{A_m \cdot d^2}{8\pi n} = \frac{A_m \cdot a^2}{8\pi n\,(h^2 + k^2 + l^2)} \quad \text{soit } A_m = \frac{8\pi f_M}{d^2} \cdot n$$

Seules, les réflexions (110) et (220) permettent d'obtenir les 2 premiers termes du développement de U(r) — au lieu d'un seul — soit :

$$A_1 = 2,87 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-2} \text{ et } A_2 = 0,958 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}^{-2}$$

$$U(r) = r\left(A_1 \sin\frac{2\pi r}{d} + A_2 \sin\frac{4\pi r}{d} + ...\right)$$ d'où le tableau et la courbe ci-dessous

r(Å)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
x	0	0,093	0,187	0,28	0,373	0,487
U(r) $10^{-3} \cdot \text{Å}^{-1}$	0	0,494	1,36	1,49	0,874	0,026

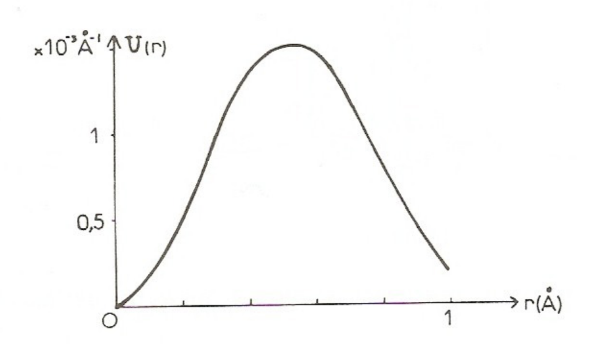


Fig. 47

REMARQUE : La probabilité de présence $\rho(r)$ d'un électron entre r et r + dr est proportionnelle à U(r), le coefficient de proportionnalité C peut être déduit de $C\int U(r)\,dr = 3$ (élect. / atome) — ici $C = 3 \cdot 10^3$ —.

(... Pb III. 9)

• Problème n°12 : Caractérisation par diffraction des rayons X des composés d'insertion du graphite

Le graphite cristallise dans le système hexagonal a = 2,455Å ; c = 6,7Å et son motif est constitué de 4 atomes de carbone dont 2 sont localisés dans le plan de base, A, en 000 et 2/3, 1/3, 0 (pour constituer une structure bidimensionnelle en nid d'abeille : voir ex. 17) et 2 autres dans le plan intermédiaire, B, en 0 0 1/2 et en 1/3 2/3 1/2 — voir figure 48.

1°) Donner l'expression du facteur de structure F(h, k, l) du graphite. En déduire la règle régissant l'amplitude des réflexions sur les différents plans du réseau et préciser en particulier l'ordre des réflexions qui sont interdites.

2°) A l'aide d'un montage goniométrique (combinant une rotation de θ de l'échantillon à une rotation de 2θ du détecteur), on explore le diagramme de diffraction d'un monocristal de graphite en se limitant (pour simplifier), d'abord aux réflexions du type (0, 0, l) puis ensuite aux réflexions du type (h, 0, 0).

Préciser la séquence des valeurs numériques des angles de Bragg successifs θ (0, 0, l) puis θ (h, 0, 0) quand la longueur d'onde du rayonnement utilisé λ est telle que λ = 1,54Å (CuK_α).

3°) On insère des atomes de potassium entre les feuillets de graphite pour atteindre le ler stade, KC_8 dont la structure attendue est représentée sur la figure 49 et on reprend l'étude des réflexions du type (00l) et celles du type (h00) telle qu'elle a été effectuée en 2. Donner l'expression des facteurs de structure F(0, 0, l) et F(h, 0, 0) pour en déduire les modifications induites par l'insertion sur la valeur des angles de Bragg et sur l'amplitude des réflexions du type (00l) et du type (h00). On notera en particulier que l'écartement qui séparait 2 plans de carbone AB successifs est passé de 3,35Å à 5,51Å , que ces plans sont désormais du même type, A, et que le réseau plan des atomes de K insérés est hexagonal avec pour paramètre a' = 2a.

4°) Synthétiser l'ensemble des résultats obtenus en représentant les diagrammes de F(00l) et F(h00) en fonction de θ. On supposera ici que les facteurs de diffusion atomiques f_C et f_K sont réels et ne dépendent pas de θ.

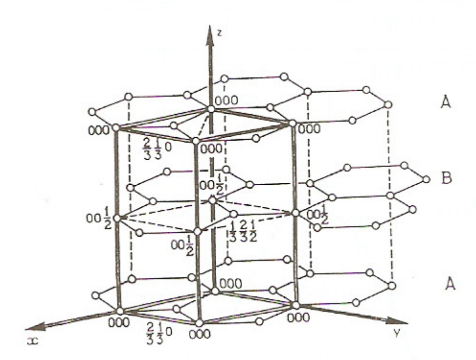


Fig. 48

5°) Pour l'étude de la stratification du matériau, est-il nécessaire d'explorer tous les nœuds hkl accessibles de l'espace réciproque ?

Solution :

1°) A partir de l'expression générale de F(h, k, l) on obtient

$$F(h,k,l)/f_C = \left(1 + e^{-i\frac{2\pi}{3}(2h+k)}\right) + e^{-i\pi l}\left(1 + e^{-i\frac{2\pi}{3}(h+2k)}\right)$$

Quand l est pair, la contribution du plan intermédiaire s'ajoute à celle du plan de base car $e^{-i\pi l} = 1$. Le poids de ces contributions sera maximal, F(h, k, l) = $4f_C$ quand h + 2k(ou h – k ou k – h ou 2h + k) = 3n. Il se réduira à F(h, k, l) = $f_C(2 - 2\cos 60°) = f_C$ quand $h - k = 3n \pm 1$.

Quand l est impair, la contribution du plan intermédiaire se retranche de celle du plan de base ($e^{-i\pi l} = -1$) et les réflexions du type h – k = 3n sont interdites alors que les réflexions du type $h - k = 3n \pm 1$ correspondent à un facteur de structure tel que $F(h,k)/f_C = 2i\sin 2\pi/3 = i\sqrt{3}$ et l'intensité correspondante sera réelle : $I(h,k,l) = 3f_C f_C^{x}$.

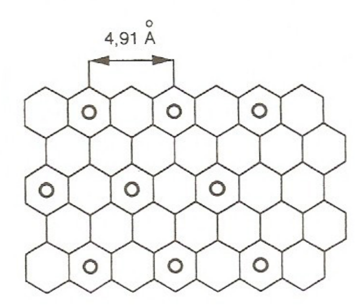


Fig. 49

2°) En explorant les angles de Bragg du type θ(0, 0, l), on explore le réseau réciproque le long de l'axe $\vec{C}$ et on étudie la stratification du graphite.

Les seules réflexions autorisées sont du type (002), (004), (006), ... et leur amplitude est maximale ($4f_C$) car pour les réflexions impaires il y a opposition de phase entre les ondes diffusées par deux plans adjacents.

L'application de la loi de Bragg, $2c\sin\theta(00l) = l\lambda$ permet d'obtenir $\theta(002) = 13°3$; $\theta(004) = 27°4$; $\theta(006) = 43°6$.

En explorant les angles de Bragg du type θ(h, 0, 0), on explore le réseau réciproque le long de l'axe $\vec{A}$ et on étudie la distribution des atomes dans une couche. Toutes les réflexions sont autorisées (l = 0 est pair) mais les réflexions telles que h = 1, 2, 4, 5 sont faibles ($F = f_C$) alors que les réflexions du type h = 3, 6, 9 ont l'amplitude maximale $4f_C$.

Les angles θ(h00) correspondants obéissent à $2a\sin\theta(h00) = h\lambda$ soit $\theta(100) = 18°28$; $\theta(200) = 38°85$; $\theta(300) = 70°2$.

3°) La nouvelle structure cristalline est hexagonale a = 4,91Å ; c = 5,41Å. En choisissant l'origine à l'aplomb d'un atome de K dans le plan des atomes de carbone, le motif peut être décrit par : 1 K en 0 0 1/2 et 8C en 1/8 1/8 0; 3/8 3/8 0; 5/8 1/8 0; 7/8 3/8 0; 1/8 5/8 0; 3/8 7/8 0; 5/8 5/8 0 et 7/8 7/8 0.

L'amplitude des réflexions du type 00l sera donnée par $F(00l) = 8f_C + f_K e^{-i\pi l}$.

Elles seront fortes pour l pair et faibles pour l impair, ce qui était aisément prévisible en considérant simplement que le déphasage des ondes diffusées par les plans atomiques de K sera de π par rapport aux ondes diffusées par les atomes de C quand le déphasage entre les ondes diffusées par 2 plans consécutifs de carbone est de 2π.

Les angles de Bragg correspondants sont les suivants θ (001) = 8°18; θ (002) = 16°53; θ (003) = 25°27; θ (004) = 34°7.

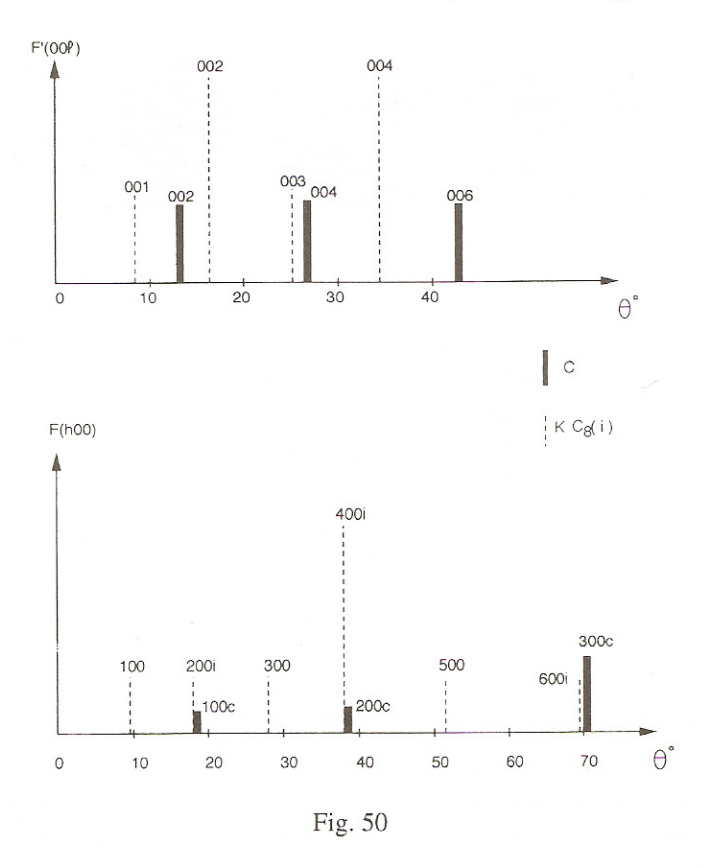


Fig. 50

Comme il était prévisible l'écartement des plans lié à l'insertion resserre la séquence des angles de Bragg.

L'amplitude des réflexions du type h00 sera donnée par :

$$F(h00) = f_K + 4f_C\left(\cos\frac{h\pi}{4} + \cos\frac{3h\pi}{4}\right)$$

Les réflexions telles que h = 4n auront l'amplitude maximale ($F = f_K + 8f_C$), toutes les autres auront une amplitude minimale ($F = f_K$). Le paramètre a ayant doublé, les sin θ de Bragg sont divisés par 2. θ (100) = 9°02 ; θ (200) = 18°28 ; θ (300) = 28°6 ; θ (400) = 38°85 ; θ (500) = 51°64.

4°) Voir figure 50.

5°) L'analyse complète du diagramme de diffraction n'apporte aucune information supplémentaire par rapport à l'analyse suivant l'axe $\vec{C}$ quant à la stratification étudiée. On peut donc limiter l'étude du diagramme à son exploration le long de la rangée des taches de diffraction qui est perpendiculaire aux plans des couches, un constat déjà formulé dans le problème I 10.

Commentaires sur les composés d'insertion

Il est effectivement possible d'insérer des éléments ou des molécules partiellement ionisées entre les feuillets des cristaux lamellaires : Li, K, H_2SO_4 dans C ; NH_3, I_2, dans MoS_2, essentiellement par voie chimique ou électrochimique. L'insertion modifie les propriétés physiques à la fois du composé lamellaire initial et de l'inserat.

Outre le comportement bidimensionnel de ces matériaux synthétiques l'intérêt qu'ils suscitent au plan fondamental résulte du fait que leur caractère anisotrope est ajustable en fonction de la nature

des espèces insérées et du stade de l'insertion (le stade correspond aux nombres de couches du cristal lamellaire séparant deux couches de l'inserat : voir figure 49).

Les propriétés électroniques particulières de ces composés permettent d'envisager un certain nombre d'applications liées par exemple à l'excellente conductivité électrique parallèlement au plan des couches (mais l'espoir de fabriquer des supraconducteurs à haute température ne s'est pas réalisé à ce jour). Des applications en catalyse basées sur la modification sélective de la réactivité chimique des inserats ont été aussi envisagées ainsi que le stockage de l'énergie électrique à partir des réactions d'insertion-désinsertion.

Au-delà du cas spécifique des composés d'insertion, ce problème avait pour but d'illustrer une démarche courante en sciences des matériaux à savoir que l'élaboration d'un matériau nouveau est suivie obligatoirement par sa caractérisation structurale. Cette caractérisation sert à contrôler et affiner les processus d'élaboration mais elle est aussi indispensable à la compréhension des propriétés physiques spécifiques si on veut les déduire des arrangements atomiques. Dans l'arsenal des techniques de caractérisation structurale, la diffraction des rayons X occupe une place privilégiée même si la prédiction (et encore plus l'analyse) des résultats n'est pas toujours aussi aisée que dans l'exemple simplifié choisi ici.

QUESTIONS

Q 1) Quel est l'ordre de grandeur de la distance interatomique, d, dans un solide ? et de la densité atomique d'un cristal, N_V ; d'une surface N_S ; d'une rangée, N_L?

Q 2) Dans les expériences de diffraction par les cristaux, que « voient » a) les rayons X, b) les électrons, c) les neutrons incidents ?

Q 3) Pourquoi obtient-on toujours un diagramme de diffraction avec des électrons qu'ils soient lents en opérant par réflexion ou qu'ils soient rapides en opérant par transmission à travers des films minces?

Q 4) On éclaire un cristal avec des rayons X monochromatiques sous une incidence fixe quelconque. Que se passe t-il?

Q 5) En diffraction, à quoi correspond la réflexion 000.

Q 6) Favorise t-on les conditions de diffraction en rapprochant les plans atomiques?

Q 7) Qu'est-ce que l'épitaxie?

Q 8) Que signifie Ni (100) c (2 x 2) 0 ?

Q 9) En physique des surface, qu'est le langmuir?

Q 10) Qu'appelle t-on une surface reconstruite?

Q 11) Qu'est-ce qu'un alliage désordonné? Comment peut-on expérimentalement le distinguer d'un alliage ordonné?

Q 12) Qu'est-ce qu'un super-réseau? Donner des exemples?

Q 13) Quelle est la structure d'un composé d'insertion?

Q 14) Quelle est la différence entre les deux expressions suivantes:

$2d_{300}\sin\theta = \lambda$ et $2d_{100}\sin\theta = 3\lambda$

Q 15) Quelles sont les différences attendues entre le diagramme de diffraction X de GaAs (structure de la blende figure 1c) et celui du germanium (structure du diamant figure 1d), la différence de maille cristalline étant mise à part ?

[Z(Ga) = 31 ; Z(As) = 33 ; Z(Ge) = 32]

Q 15 bis) Dans les diagrames de diffraction X de K Cl (cfc avec 1 K en 000 et 1 Cl en $\frac{1}{2}$ 00), quelles sont les réflexions quasiment interdites par le motif sachant que Z (K) = 19 et Z (Cl) = 17 ?

Q 16) On considère des particules dont la longueur d'onde associée est λ = 1,54 Å. Donner, en eV, leur énergie sachant qu'il s'agit :

a) de photons X ;

b) d'électrons ;

c) de neutrons.

Q 17) Représenter le réseau réciproque et la première zone de Brillouin de CsCl, NaCl et CaF_2 (Fg 1a, e et f respect.). Quelle différence y a-t-il entre les 2 derniers ?

- **Réponses en fin d'ouvrage.**

CHAPITRE 2

Liaison cristalline et constantes élastiques

RÉSUMÉ DE COURS

I. LIAISON CRISTALLINE

1. Position du problème

• **Questions :**

— Quelles sont des forces qui assurent la cohésion des solides ?

— Pourquoi tous les corps sont-ils solides (sauf He) si on les porte à une température suffisamment basse ?

• ***Réponse qualitative :***

Ce sont les forces d'origine électrique qui, affectant essentiellement les électrons de valence, assurent la cohésion d'un cristal ; ces forces l'emportent sur les forces de répulsion dues au recouvrement des nuages électroniques et aux termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons.

Expérimentalement l'énergie de cohésion peut être déduite de la chaleur latente de sublimation ; les paramètres empiriques relatifs aux forces de cohésion peuvent être évalués à partir de la distance interéticulaire r_0 et de la compressibilité β du solide étudié : $1/\beta = B = -Vdp/dV$.

L'analyse des différentes types de solides permet de préciser la nature des diverses forces d'attraction.

Au-delà de ces considérations générales, l'étude détaillée de la cohésion cristalline est généralement complexe et ne repose pas sur une démarche unique applicable à tous les solides. Habituellement on distingue quatre grands types de liaison cristalline (voir ci-dessous) qui sont traitées avec des simplifications spécifiques à chacune d'entre elles.

C'est la démarche suivie ici, mais il faut signaler l'approche séduisante proposée par Harrison qui englobe dans un ensemble cohérent, l'étude des solides covalents, des cristaux de gaz rares, des cristaux ioniques, des métaux simples et des métaux de transition [12].

2. Cristaux de gaz rares

• L'énergie d'attraction entre deux atomes résulte d'une interaction dipôle-dipôle induit (dite de Van der Waals-London) qui varie en r^{-6} :

$$W_P = -\vec{P}_B \cdot \vec{E}_A = -\varepsilon_0 \alpha_e E^2 \propto \alpha_e P_A{}^2/r^6 .$$

(α_e : polarisabilité de l'atome).

• L'énergie de répulsion due au recouvrement des orbites électroniques varie de façon encore plus abrupte en r^{-12} ou en $\lambda \exp - (r/\rho)$.

Au total, en négligeant les termes d'énergie cinétique, on obtient l'énergie potentielle dite de Lennard Jones (voir PB n° 3) :

$$W_T \text{ (atome-atome)} = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

dans laquelle ε représente l'énergie de cohésion de la molécule et σ est reliée à la distance d'équilibre, r_o, séparant les atomes par $r_o = 1{,}12\ \sigma$ (cf ex. n° 10).
Pour les N atomes d'un cristal, on somme les j premiers voisins :

$$E_c = \frac{N}{2} 4\varepsilon \left[\sum_j \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^6 \right\} \right].$$

L'énergie de cohésion est faible, ce qui entraîne une température de fusion basse.

3. Cristaux ioniques

La cohésion résulte essentiellement de l'attraction électrostatique entre les ions de signe opposé, $U_{on} = -q^2\alpha/4\pi\varepsilon_0 r_0$ dans laquelle α, la constante de Madelung, représente la sommation alternée des différents types d'ions sur l'ion de référence ($q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$C et r_0 : distance entre plus proches voisins à l'équilibre).

L'énergie électrostatique de répulsion des ions à très courte distance due au recouvrement des orbitales électroniques entre plus proches voisins est décrite (comme pour les cristaux de gaz rares) soit par une expression de la forme $\lambda e^{-r/\rho}$ (type Born-Meyer avec λ,ρ constantes : voir problèmes 1 et 2) soit par une expression du type potentiel du Lennard Jones du type Ar^{-p} (avec $p \approx 9$ ou 10) — voir Ex. 1 à 7 et n°10 —.

A l'énergie d'ionisation des espèces près, et en négligeant les termes d'énergie cinétique, l'énergie de cohésion de N paires d'ions prendra donc l'une des formes suivantes :

$$E_C = N [z\lambda e^{-r/\rho} - (\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 r)]$$

$$E_C = N [zAr^{-p} - (\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 r)]$$

avec z : nb de plus proches voisins et r : la distance qui les sépare à l'équilibre.

La condition d'équilibre, $(\partial E_C/\partial r)_{r = r_0} = 0$, permet de calculer r_0 en fonction de A et p ou ρ et λ ou réciproquement d'évaluer une de ces constantes en fonction du paramètre cristallin mesuré. Si nécessaire l'autre constante se déduit de la mesure de la compressibilité β (cf pb n°1 et 2).

Le résultat majeur est que l'énergie de cohésion résulte essentiellement (80 à 90%) de l'attraction coulombienne :

$$E_C = -\frac{q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \qquad \text{ou} \qquad E_C = -\frac{q^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{p}\right)$$

dans laquelle α dépend de la structure cristalline considérée.

Par convention ici, α est le coefficient qui est en facteur de la quantité $q^2/4\pi\varepsilon_0 r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction des ions avec $q = 1,6.10^{-19}$ C. Toutefois, pour certains auteurs, α est le coefficient en facteur de la quantité $Z_1 Z_2 q^2/4\pi\varepsilon_0 r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction d'ions Z_1q et Z_2q. Cette dernière convention conduit en particulier à $\alpha(MgO) = \alpha(NaCl)$ ce qui modifie la forme de certaines expressions mais ne change en rien les conséquences physiques mentionnées ci-dessus.

4. Liaison métallique

On assimile un métal simple à un réseau d'ions immergés dans un gaz d'électrons, ce qui permet de rendre compte de la plasticité de ces métaux (quand ils sont exempts de défauts). La cohésion résulte essentiellement de la réduction d'énergie totale des électrons de conduction dans le métal par rapport à l'atome libre ; l'étude détaillée de cette énergie de cohésion nécéssite au préalable l'examen du comportement des électrons libres qui sera abordé au chapitre IV (Ex 24) ou la théorie des bandes (Chap V) pour ce qui concerne les métaux de transition (voir Ex V 8).

5. Liaison covalente

Comme dans la formation de la molécule d'hydrogène qui résulte de l'association de 2 électrons de spins antiparallèles, la cohésion assurée par la liaison covalente dans les solides est due à la réduction (par rapport à l'atome libre) de l'énergie totale des électrons de valence qui sont distribués selon des niveaux d'énergie regroupés en bandes. Bien que l'étude préalable de cette répartition électronique particulière ne sera abordée qu'au chapitre V, avec la méthode dite des liaisons fortes (voir R de C. V et Ex V 1 par exemple), on peut observer que la liaison covalente est une liaison forte qui permet de rendre compte de la dureté du diamant (ainsi que Ge, Si) et ce malgré un taux de remplissage faible, (la liaison tétraédrique n'autorisant que quatre voisins).

II. CONSTANTES ÉLASTIQUES

1. Introduction

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques, mais le résultat obtenu n'est valable que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Ce résultat constitue donc la limite ($k \to 0$) vers laquelle tendra l'étude des vibrations du réseau (prochain chapitre, dans lequel la nature microscopique du cristal sera prise en compte).

2. Contraintes

Ce sont les forces qui, par unité d'aire, s'exercent à la surface d'un élément du solide et qui sont créées par le milieu qui l'entoure (voir figure).

Comme $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$ et $Y_x = Z_y$, la contrainte qui s'exerce sur un solide peut être décrite par 6 composantes indépendantes.
Le tenseur des contraintes est symétrique et se réduit à :

$$\begin{bmatrix} X_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$ dans le cas d'une contrainte uniaxiale

et à :

$$\begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix}$$ dans le cas d'une pression hydrostatique.

3. Déformations

a) Déformation unidimensionnelle

O x Δx
p q
O x+u Δx+Δu
p' q'

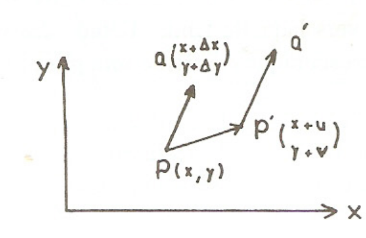
a) avant étirement.

b) après étirement.

La déformation du segment $\overline{PQ}$ est définie par $\dfrac{\overline{P'Q'} - \overline{PQ}}{\overline{PQ}} = \dfrac{\Delta u}{\Delta x}$, la déformation au point P par $e = \lim\limits_{\Delta x \to 0} \dfrac{\Delta u}{\Delta x} = \dfrac{du}{dx}$.

b) Déformation bidimensionnelle

$$\overrightarrow{P'Q'} = \overrightarrow{PQ} + \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)\overrightarrow{\Delta x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y}\right)\overrightarrow{\Delta y}$$



c) Déformations tridimensionnelles

Pour connaître la déformation pratique d'un corps solide dans l'hypothèse de petites déformations, il suffit de connaître soit les éléments e_{ij} du tableau des déformations pratiques, soit les élé-

ments ε_{ij} du tenseur des déformations (avec i,j = 1, 2, 3). On trouve dans la littérature l'une (Kittel [15a]) ou l'autre (Nye [19]) des représentations qui sont reliées entre elles par :

$$\varepsilon_{ii} = e_{ii} \quad \text{et} \quad e_{ij} = e_{ji} = 2 \cdot \varepsilon_{ij} = 2 \cdot \varepsilon_{ji} \qquad (j \neq i) \quad ;$$

$$\text{par exemple :} \quad e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 2\varepsilon_{xy} \quad .$$

Bien que le tableau e_{ij} ne soit pas un tenseur [19], nous utiliserons cette représentation dans les exercices ultérieurs. Cela se traduira par le fait que les coefficients tels que C_{44}, C_{55}, C_{66} seront deux fois plus petits ici que ceux qui se déduisent de la définition tensorielle.

L'existence de ces deux définitions rendent délicates l'interprétation de valeurs numériques issues de sources différentes. Physiquement les composantes diagonales e_{ii} ($= \varepsilon_{ii}$) représentent les dilatations alors que les composantes non diagonales e_{ij} avec $i \neq j$ (glissements) représentent la variation (sa moitié pour les ε_{ij}) de l'angle que font deux vecteurs qui, avant déformation, étaient respectivement parallèles à deux des trois axes x, y, z.

4. Loi de Hooke : constantes élastiques

L'approximation de Hooke (valable quand on est très en deçà de la limite d'élasticité) admet que les déformations sont fonctions linéaires des contraintes (soit à une dimension : $X_x = c\frac{du}{dx}$), ce qui à trois dimensions conduit aux relations linéaires suivantes

$$e_{xx} = S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y;$$

$$e_{yy} = S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y;$$

$$e_{zz} = S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y;$$

$$e_{yz} = S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y;$$

$$e_{zx} = S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y;$$

$$e_{xy} = S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y \quad .$$

ou bien aux relations

$$X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy};$$

$$Y_y = C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy};$$

$$Z_z = C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy};$$

$$Y_z = C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy};$$

$$Z_x = C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy};$$

$$X_y = C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy} \quad .$$

Les quantités S_{ij} sont appelées coefficients de souplesse et les C_{ij} coefficients de raideur ou de rigidité. Leurs unités s'expriment respectivement en m^2/N et en pascals (N/m^2) ; les valeurs numériques correspondantes caractérisent les propriétés mécaniques des matériaux concernés. Certaines de ces valeurs (les C_{ii}) sont sensibles à la température ainsi qu'aux impuretés résiduelles et aux densités de dislocations c'est à dire aux traitements thermiques subis par le matériau (notamment s'il est métallique).

Les matrices des S_{ij} et C_{ij} sont symétriques. Les 21 coefficients indépendants qui les composent dans un cristal triclinique se réduisent à trois pour un cristal cubique (C_{11}, C_{12} et C_{44}) et à deux pour les solides isotropes car $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$ (avec la représentation indiquée en II 3°c).

Dans les corps isotropes, on préfère utiliser des coefficients qui ont une signification physique plus directe, comme le module d'Young, E, et le coefficient de Poisson σ :

$$E = \frac{F/S}{\Delta l/l} = \frac{X_x}{e_{xx}} = C_{11}; \quad \sigma = -\frac{\Delta b/b}{\Delta l/l} = \frac{-e_{yy}}{e_{xx}} = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad \text{où} \quad 0 < \sigma < 0,5,$$

On utilise aussi les coefficients de Lamé λ et μ : $\lambda = C_{12}$; $\mu = C_{44}$ soit $C_{11} = \lambda + 2\mu$, sans oublier la compressibilité, $\beta = 3/(C_{11} + 2C_{12})$

Le but de ce sous-chapitre, constantes élastiques, étant essentiellement de corréler les grandeurs macroscopiques qu'elles représentent à leurs causes microscopiques (constantes de rappel interatomiques), les exercices proposés se limiteront pour l'essentiel aux cristaux cubiques et aux corps isotropes (Ex. n°13, 15, 16).

5. Vitesse de propagation des ondes élastiques

a) A une dimension, l'équation de la dynamique appliquée à un élément de longueur Δx donne (suivant Ox) :

$$\rho \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \Delta F = c \Delta e = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Delta x .$$

La solution générale est de la forme $u = f\left(t - \frac{x}{v_s}\right) + g\left(t + \frac{x}{v_s}\right)$ et les solutions sinusoïdales sont de la forme $u = u_0 \exp i(\omega t - kx)$ avec $v_s = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$.

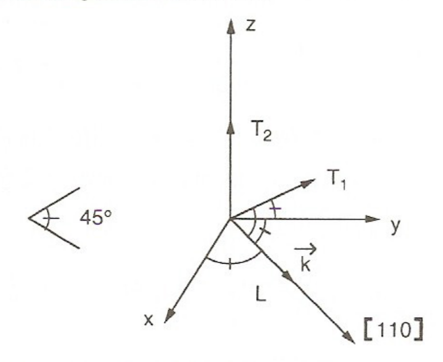
b) A 3 dimensions

Le mouvement suivant x d'un élément de volume $\Delta x.\Delta y.\Delta z$ obéit à l'équation :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad .$$

Après avoir exprimé les contraintes en fonction des déformations dans l'équation ci-dessus et dans les équations du mouvement relatives aux axes Oy et Oz, on recherche les solutions sinusoïdales de la forme $\vec{u} = \vec{u_0} \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ qui correspondent aux ondes susceptibles de se propager le long des différents axes cristallographiques. Dans le cas général, les 3 modes normaux de propagation sont tels que la polarisation de ces modes (direction du déplacement des particules) n'est pas strictement parallèle ou perpendiculaire à $\vec{k}$, toutefois pour simplifier l'analyse, nous nous limiterons à l'étude de propagations le long d'axes tels que [100], au [110] dans les cristaux cubiques

pour lesquelles le mouvement particulaire est décomposable en 2 modes purement transversaux ($\vec{u} \perp \vec{k}$) et un mode purement longitudinal ($\vec{u} \,//\, \vec{k}$).



Ainsi dans un cristal cubique pour l'onde longitudinale se propageant le long de l'axe [110], il suffit d'introduire (dans les équations relatives aux directions Ox et Oy) les solutions de la forme :

$u = u_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$ et $v = v_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$ alors que pour l'onde transversale polarisée le long de Oz et se propageant dans la direction [110], la solution à introduire dans l'équation du mouvement suivant z est : $w = w_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$:

En tenant compte dans chaque cas du fait que $k_x = k_y = \dfrac{|k|}{\sqrt{2}}$, on obtient (cf. pb 4) :

$$V_L\,[110] = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^{1/2}}{2\rho} \quad , \quad V_{T_1}\,[110] = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2} .$$

Le problème 5 étudie de façon élémentaire les déformations induites par l'hétéroépitaxie des matériaux (ici semi-conducteurs).

EXERCICES

• Exercice 1 : Compression d'un cristal ionique linéaire

Soit une ligne d'ions équidistants de R et de charges alternativement égales à $\pm q$.

a) Evaluer l'énergie potentielle électrostatique U_p de l'ion placé à l'origine dans le champ de tous les autres ions ainsi que l'énergie de répulsion U_r qu'exerce sur cet ion ses deux proches voisins en sachant que l'énergie de répulsion entre deux atomes est de la forme A/R^p.

Etablir l'expression de l'énergie totale des 2N ions de la chaine et en déduire, à l'équilibre, l'expression littérale de A.

b) Une compression du cristal transforme R_0 en $R_0\,(1-\delta)$: montrer que le travail de compression par unité de longueur est approximativement égal à $1/2\ C\ \delta^2$ et expliciter l'expression de C en fonction des données.

Solution :

a) L'énergie potentielle de l'ion placé par exemple à l'origine est :

$$U_p = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o}\sum_i (\pm)\frac{1}{R_i} = \frac{2q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\left(-\frac{1}{1}+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\dots\right) = (-2\mathrm{Log}2)\cdot\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o R}$$

2 Log 2 = α —Cste de Madelung du cristal ionique linéaire—.

L'énergie totale U_T des 2 N ions sera, en évitant de compter 2 fois les énergies potentielles mutuelles et de répulsion, telle que :

$$U_T(R) = N\left(\frac{Az}{R^p} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o}2\mathrm{Log}2\cdot\frac{1}{R}\right) \text{ avec } z = 2 \text{ (1}^{\text{ers}}\text{ voisins).}$$

A l'équilibre $\left(\frac{\partial U_T}{\partial R}\right)_{R=R_o} = 0 = 2N\left(\frac{-pA}{R_o^{\,p+1}} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{1}{R_o^{\,2}}\mathrm{Log}2\right)$ d'où

$$A = \frac{q^2\mathrm{Log}2}{p\cdot 4\pi\varepsilon_o}R_o^{\,p-1} \quad .$$

Par substitution dans l'expression initiale de U_T, on obtient :

$$U_T = \frac{2Nq^2\mathrm{Log}2}{4\pi\varepsilon_o R_o}\left(\frac{1}{p}-1\right) \quad \text{soit} \quad \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R_o}\left(\frac{1}{p}-1\right)$$

b) Quand on comprime le cristal, le travail de compression accroit l'énergie totale ; pour un ion, cette énergie obéit à la relation :

$$u(R) = \frac{q^2\mathrm{Log}2}{4\pi\varepsilon_o}\left(\frac{R_o^{\,p-1}}{pR^p} - \frac{1}{R}\right)$$

et l'accroissement d'énergie correspondant est

$$u[R_o(1-\delta)] - u[R_o] = \frac{q^2\mathrm{Log}2}{4\pi\varepsilon_o R_o}\left(\frac{p-1}{2}\right)\delta^2 \quad .$$

Le travail de compression par unité de longueur $\left(\times\frac{1}{R_0}\right)$ est donc de la forme (1/2) C δ^2 avec

$$C = \frac{q^2\mathrm{Log}2}{4\pi\varepsilon_o R_o^{\,2}}(p-1)$$

- **Exercice 2 : Constante de Madelung d'une rangée d'ions divalents**

Evaluer la constante de Madelung d'un ion situé successivement au centre puis à l'extrémité d'une très longue rangée d'ions équidistants et de charges alternativement égales à $\pm 2q$

($q = 1{,}6\ 10^{-19}$C).

Solution :

Par convention ici la constante de Madelung est le facteur multiplicatif α de la quantité $-q^2/4\pi\varepsilon_0 r$ qui apparaît dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction d'un cristal ionique où $q = 1{,}6\ 10^{-19}$C et r représente la distance entre ions plus proches voisins. Par conséquent pour un ion (2q) central elle sera 4 fois plus grande que celle d'un ion q, lui aussi central mais qui serait engagé dans une rangée d'ions monovalents. — voir exercice n°1 —.

$$\alpha = 4(2\text{Log}2) = 1{,}386 \times 4 = 5{,}545$$

Si l'ion 2q est situé à l'extrémité de la chaîne, sa constante de Madelung sera la moitié de la précédente :

$$\alpha = 4\ \text{Log}2 = 2{,}773$$

Il est donc facile de déduire la constante de Madelung d'un cristal constitué d'ions multiplement chargés de celle d'un cristal composés d'ions monochargés et qui aurait la même structure. En conséquence on s'attend à un accroissement significatif de l'énergie de cohésion et à une réduction plus faible (et à condition que les rayons ioniques soient comparables) des distances interioniques à l'équilibre (*voir le cas de MgO par rapport à NaCl : Ex n°8*).

L'ion situé en bout de chaîne aura une énergie de cohésion deux fois plus faible que celle de l'ion central, il se dissociera donc plus facilement de la rangée ; sa distance d'équilibre avec son premier voisin sera plus grande et ses fréquences propres de vibrations seront plus faibles que celles relatives à un ion de même type mais situé loin des extrémités (voir Ex. n°6).

• Exercice 2 bis : Constante de Madelung d'une rangée d'ions -2q et +q

a) On imagine un cristal linéaire ayant pour motif : en 0, un ion A de charge -2q et deux ions B de charge +q situés symétriquement par rapport à A en 1/3 et -1/3 (ou 2/3).

Evaluer la constante de Madelung de chaque type d'ions, $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$.

b) Même question pour un cristal semblable mais dans lequel les ions B sont désormais en 1/4 et -1/4 (ou 3/4).

c) Quelles sont les valeurs limites de $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$ quand « les molécules » BAB s'éloignent les unes des autres ? Remarque.

On signale que l'évaluation des sommations se simplifie si on regroupe les termes 3 à 3 pour faire apparaître les contributions successives des « molécules » BAB.

a)

b)

Solution :

a) Pour l'ion A de charge -2q, en tenant compte de la symétrie droite gauche, on obtient :

$$\alpha(A) = 2\cdot 2\left(1 + \frac{1}{2} - \frac{2}{3} + \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{2}{6} + \frac{1}{7}\dots\right)$$

En regroupant les contributions du type BAB soit :

$$\frac{1}{n-1} - \frac{2}{n} + \frac{1}{n+1} = \frac{2}{(n-1)\,n\,(n+1)}$$ avec n = 3, 6, 9, le terme (...) devient :

$$1 + \frac{2}{2 \cdot 3 \cdot 4} + \frac{2}{5 \cdot 6 \cdot 7} = 1,093 \text{ soit } \alpha(A) = 4{,}37.$$

Pour l'ion B, la symétrie est rompue et l'évaluation complète (droite + gauche) conduit à :

$$\alpha(B) = \frac{2-1}{1} + \frac{2-1}{2} - \frac{2}{3} + \frac{2-1}{4} + \ldots = 1,093$$

$\alpha(B)$ est 4 fois plus faible que $\alpha(A)$ avec les conventions précisées au R. de C. et dans l'Ex. n° 8.

b) Pour l'ion A, on obtient désormais la série :

$$\alpha(A) \approx 2 \cdot 2\left(1 + \frac{1}{3} - \frac{2}{4} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} - \frac{2}{8} + \frac{1}{9} \ldots\right)$$

qui s'évalue comme ci-dessus mais avec n = 4, 8, 12.

Le terme (...) est égal à 1,037 et $\alpha(A) = 4{,}15$.

Pour l'ion B, l'évaluation globale droite gauche est :

$$\alpha(B) = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \ldots\right) = 2\mathrm{Log}\ 2 = 1,386$$

c) Dans la molécule isolée BAB, les constantes de Madelung sont :

$\alpha_M(A) = 4$ et $\alpha_M(B) = 1{,}5$ et elles représentent les valeurs asymptotiques vers lesquelles $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$ tendent, quand les molécules s'écartent.

Partant des molécules éloignées, il est logique de trouver que $\alpha(A)$ croit quand les seconds voisins de signe opposé se rapprochent alors $\alpha(B)$ décroit à cause de la répulsion qu'exerce l'ion de même signe qui devient de plus en plus proche.

La somme $\alpha(A) + 2\alpha(B)$ est égale à 6,556, cas a et à 6,922, cas b ; elle tend vers la valeur asymptotique de 7 au fur et à mesure de l'éloignement des molécules. Si on admet que l'écart entre cette somme et la valeur $\alpha_M(A) + 2\alpha_M(B)$ mesure l'énergie de cohésion du cristal, on peut prévoir qu'un tel cristal aura tendance à se dissocier en molécules B-A-B à moins de faire intervenir des liaisons supplémentaires (liaison hydrogène dans $H_2^+O^{2-}$ par exemple). Au minimum on doit s'attendre à des liaisons A - B plus courtes que les liaisons BB.

• Exercice 3 : Energie de cohésion d'un agrégat d'ions

On imagine un agrégat de NaCl de forme cubique dont l'arête correspond sensiblement à la moitié a/2, de la maille cfc du cristal massif — voir fig1 —.

1°) On considère que l'énergie de cohésion d'un ion correspond essentiellement à la somme d'une énergie potentielle d'attraction coulombienne de la forme $V_1 = -\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 r$ et d'une énergie potentielle de répulsion (liée au recouvrement des orbitales électroniques entre les z premiers voisins) de la forme $V_2 = zA/r^p$ (A et p constantes).

Comparer l'énergie de cohésion d'un ion dans cet agrégat V (ag.) et la distance à l'équilibre qui sépare deux ions consécutifs r_0 (ag) aux grandeurs correspondantes de la molécule diatomique soit V(m) et r_0 (m) et du cristal massif soit V(c) et r_0 (c).

Exprimer les résultats sous la forme de rapports du type r_0 (ag)/r_0 (c) pour mettre en évidence l'influence de la constante de Madelung et du nombre z de voisins ainsi que pour dégager l'allure de leur évolution quand la taille de l'agrégat augmente.

2°) Donner les valeurs numériques de r_0 (ag.) et U (ag.) en prenant p = 9 dans tous les cas, avec r_0 (c) = 2,814 Å et α(c) = 1,747, U(c) = -3,95 eV/ion. Evaluer aussi r_0 (m) et comparer avec le résultat expérimental r (m) = 2,51 Å. On notera que l'énergie de cohésion inclut aussi l'énergie d'ionisation des espèces mais que ce terme est le même pour les 3 variétés de NaCl considérées ici et qu'il n'intervient pas dans le calcul de r_0.

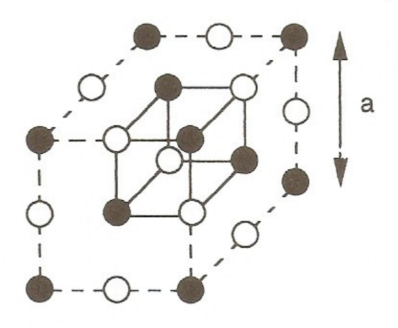


Fig. 1

Solution :

1°) La constante de Madelung sera la même pour chacun des 8 ions de l'agrégat ainsi que l'énergie potentielle de répulsion qui n'est exercée que par les z (= 3) premiers voisins.

$$\alpha\,(\text{ag.}) = 3 - (3/\sqrt{2}) + (1/\sqrt{3}) = 1{,}456$$

L'énergie de cohésion d'un ion de l'agrégat est :

$$U\,(\text{ag.}) = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o}\,\alpha\,(\text{ag}) + z\,(\text{ag})\,A/r^p$$

L'énergie d'un ion engagé dans un cristal massif obéit à une expression semblable mais en substituant α (ag) par α (c) et z (ag.) par 6 (1ers voisins) alors que pour l'énergie de l'ion dans une molécule il suffit d'écrire $\alpha = 1$ et $z = 1$.

Le calcul de l'équilibre, $\partial U/\partial r = 0$, permet d'obtenir :

$$r_o = [\alpha q^2/4\pi\varepsilon_o pzA]^{1/(1-p)} \qquad (1),$$

et après substitution dans U, l'expression :

$$U = (\alpha q^2/4\pi\varepsilon_o r_o)\,(1 - 1/p) \qquad (2)$$

Cette expression s'applique à tous les cristaux ioniques (dans les limites d'utilisation de l'expression de U) et à toutes leurs formes avec le choix approprié pour α et pour r_0 (c.-à-d. z) — (Voir R. de C. et aussi Ex. n°8) —. Ainsi

$$r_o\,(\text{ag.})/r_o\,(c) = [\alpha(\text{ag.})/\alpha(c)]^{\frac{1}{1-p}}\,[z(c)/z(\text{ag.})]^{\frac{1}{1-p}}$$

2°) Numériquement on obtient :

$$r_o\,(\text{ag.})/r_o\,(c) = 0{,}938 \qquad \text{et} \qquad r_0\,(m)/r_0\,(c) = 0{,}857$$

soit r_0 (m) = 2,412 Å. Comparé à la valeur expérimentale r = 2,51 Å , ce dernier résultat est assez satisfaisant et peut être amélioré en incluant l'énergie cinétique des ions.

$$U_o(\text{ag.})/U_0(c) = 0{,}888 \qquad \text{soit} \qquad U_o(\text{ag.}) = -3{,}5 \text{ eV/ion}$$

Le calcul de l'énergie de cohésion d'un ion dans la molécule -2,6 eV est compatible avec le résultat d'une analyse plus élaborée (–3,47 eV par molécule en tenant compte de l'énergie de formation des ions soit $E_F = 1{,}43$ eV).

Il est satisfaisant de trouver que l'énergie de cohésion d'un ion dans un agrégat est inférieure à celle d'un ion engagé dans un cristal (sinon les cristaux se dissocieraient spontanément en agrégats) et est supérieure à celle d'un ion engagé dans une molécule. L'effet de taille est plus marqué sur l'énergie de cohésion, à cause de l'influence directe de α, que sur la distance interionique (à cause de l'exposant, de l'ordre de 1/8, dans l'expression (1)). Quand la taille de l'agrégat croît, les valeurs de r_0 (ag.) et U_0 (ag.) se rapprochent de celles relatives au cristal mais le calcul s'avérera plus délicat dès lors que ni la constante α ni le nombre de premiers voisins z ne seront identiques pour tous les ions de l'agrégat —Voir Ex.n°5.

• Exercice 4 : Constante de Madelung d'un réseau ionique plan

On considère un réseau ionique à deux dimensions dans lequel les ions + q et – q sont distribués de la même manière que sur face (100) de NaCl (voir I Fig. le pour la représentation de cet édifice).

a) Représenter cette distribution. Evaluer la constante de Madelung, α(2d) d'un tel réseau en utilisant la méthode directe par addition des contributions des voisins successifs jusqu'aux 7ièmes voisins inclus.

Remarque sur la convergence de la série.

b) Reprendre l'évaluation de α (2d) à l'aide de la méthode d'Evjen. Cette méthode consiste à évaluer les contributions des ions et fractions d'ions contenus dans des carrés successifs, à 2 dimensions (cubes à 3d) centrés sur l'ion de référence. On arrêtera la sommation quand la précision sur α atteindra 10^{-2}. Discuter les raisons qui permettent à la méthode d'Evjen d'assurer une convergence plus rapide que la méthode directe.

c) En admettant que l'énergie de répulsion qui s'exerce entre 2 ions voisins est de la forme Ar^{-p} et qu'elle ne s'exerce qu'entre premiers voisins, établir l'expression littérale donnant la distance r_0 qui sépare les ions à l'équilibre.

d) En appelant r_0 (3d) la distance qui sépare 2 ions premiers voisins dans un édifice cubique (3 dimensions) du type NaCl, donner la valeur numérique du rapport $r_o(2d)/r_0(3d)$ avec α (NaCl) ≈ 1,75 en admettant que la constante A et l'exposant p sont les mêmes pour les deux types d'édifice (p ≈9). En déduire le rapport $U_p(2d)/U_p(3d)$ existant entre les énergies potentielles totales.

Synthétiser les résultats en représentant les courbes U_p (2d) et U_p (3d) en fonction de r. Commenter.

Solution :

a) Voir figure 2.

En prenant comme origine l'ion central (–) et en se référant à la distance r_0 qui sépare 2 ions plus proches voisins, l'expression de l'énergie potentielle d'attraction est de la forme :

$$U_p\,(\text{attr.}) = -\alpha q^2/4\pi\varepsilon_o r_o$$

$$\text{avec}\ \alpha = 4 - (4/\sqrt{2}) - (4/2) + (8/\sqrt{5}) - (4/\sqrt{8}) + 4/3 - (8/\sqrt{10}) + \dots$$

dans laquelle les contributions ont été classées par éloignement croissant (1er voisins, 2ème voisins, etc).

Il est clair que la série ne converge pas de façon évidente puisque la prise en compte des 3 premiers voisins conduit une valeur de α négative ($\equiv$ répulsion) et que le poids des 7èmes voisins (– 2,53) est comparable au poids des 6 contributions qui précède (+ 2,75).

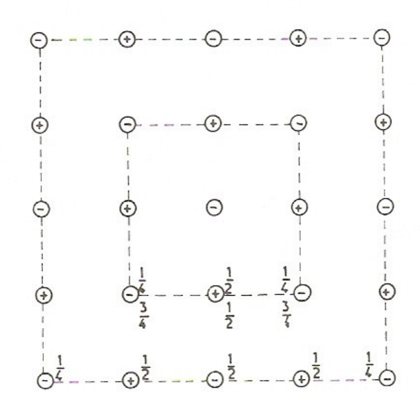


Fig. 2

b) En suivant la démarche d'Evjen, on obtient pour le premier carré :

$$\alpha_1 = (4/2) - (4/4\sqrt{2}) = 1,293$$

La contribution, α_2, des charges entre le 2ème carré et le 1er carré est :

$$\alpha_2 = (4/2) - (3/\sqrt{2}) - 1 + (4/\sqrt{5}) - (1/\sqrt{8}) = 0,314$$

Enfin la contribution α_3 des charges comprises entre le 3ème carré (non représenté) et le second est :

$$\alpha_3 = -1 + (4/\sqrt{5}) - (3/\sqrt{8}) + (2/3) - (4/\sqrt{10}) + (4\sqrt{13}) - (1/\sqrt{18}) = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

On en déduit $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \approx 1,61$.

Bien qu'il s'agisse en fait de la même sommation qu'en a) mais effectuée de façon différente, la méthode d'Evjen conduit à une convergence plus rapide car la somme algébrique des charges contenues entre les carrés successifs est nulle (contributions polaires en r^{-1} nulles au 1er ordre sauf pour le 1er carré) et qu'il ne subsiste que des contributions dipolaires (variant en r^{-2}) associées à des dipoles alternés.

c) En appelant z le nombre de premiers voisins, l'énergie de répulsion des 2 N ions du réseau est :

$N\,U(r) = z\,N\,A\,r^{-p}$ alors que leur énergie coulombienne d'attraction est : $-N\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 r$.

L'énergie potentielle totale d'un ion est donc :

$$u_p = [(zA/r^p) - (\alpha/4\pi\varepsilon_o)\cdot(q^2/r)]\,.$$

$$\text{A l'équilibre : } \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r} = 0 \quad \text{soit } r_o^{p-1} = 4\pi\varepsilon_o \cdot pzA/\alpha q^2\,.$$

$$\text{d) } \frac{a_o(2d)}{a_o(3d)} = \frac{r_o(2d)}{r_o(3d)} = \left[\frac{z(2d)}{z(3d)}\cdot\frac{\alpha(3d)}{\alpha(3d)}\right]^{\frac{1}{1-p}} = \left[\frac{4}{6}\cdot\frac{1,75}{1,61}\right]^{\frac{1}{8}} = 0,96$$

La maille du réseau ionique plan devrait donc être de 4% inférieure à celle du même cristal à l'état massif.

Si dans la formule donnant l'énergie totale U_p on remplace A par l'expression équivalente : $A = (\alpha q^2/4\pi\varepsilon_o) \cdot (r_o^{p-1}/pz)$, on obtient :

$$U_p(r_0) = (\alpha q^2/4\pi\varepsilon_o r_o)\,[\,(1/p) - 1]$$

Le rapport des énergies est donc tel que :

$$\frac{U(2d)}{U(3d)} = \frac{\alpha(2d)}{\alpha(3d)} \cdot \frac{r_o(3d)}{r_o(2d)} = \left[\frac{\alpha(2d)}{\alpha(3d)}\right]^{\frac{p}{p-1}} \cdot \left[\frac{z(2d)}{z(3d)}\right]^{\frac{1}{1-p}} \approx 0{,}957$$

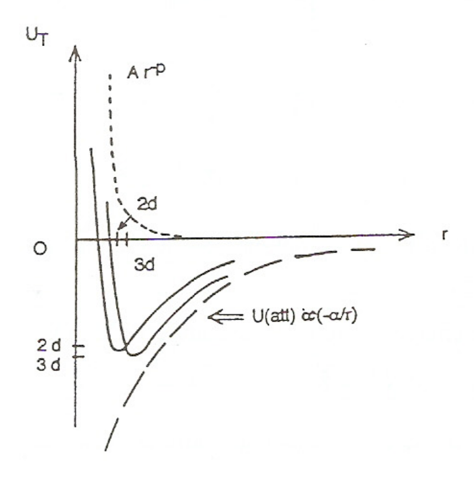


Fig. 3

L'énergie de cohésion du réseau plan serait donc inférieure de 4% à celle du cristal massif.

L'analyse des résultats montre que, à l'équilibre, l'énergie coulombienne d'attraction contribue pour près de 90% ($1-p^{-1}$ par rapport à 1) à l'énergie totale, aussi bien à 2d qu'à 3d.

Ceci explique que si cette énergie totale est logiquement plus faible à 2d qu'à 3d, leur faible écart est dû au faible écart entre les constantes de Madelung. Par ailleurs le réseau à 2d devrait se rétracter (par rapport à la situation à 3d) compte tenu de la réduction significative du nombre de 1ers voisins (6 ⟶ 4) qui réduit en proportion l'énergie de répulsion.

• Exercice 5 : Constante de Madelung d'ions sur une surface, une arête, un coin

Dans un cristal ionique cubique de type NaCl, on considère un ion situé successivement sur une surface et loin des bords, (A), sur l'arête d'un dièdre droit formé par 2 surfaces équivalentes (B) puis sur le coin situé à l'intersection droite de 3 faces (C) — voir figure 4.

Donner l'expression des constantes de Madelung correspondantes soit α (s), α (a) et α (c) en fonction des constantes de Madelung à 1, 2, 3 dimensions ayant des distributions ioniques analogues à celle de la rangée, de l'édifice à 2d et du cristal (3d) concerné, soit α_1, α_2 et α_3.

Application numérique à la face (100) et ses intersections avec les faces (010) et (001) de NaCl avec $\alpha_3 = 1{,}747$; $\alpha_2 = 1{,}615$; $\alpha_1 = 1{,}386$.

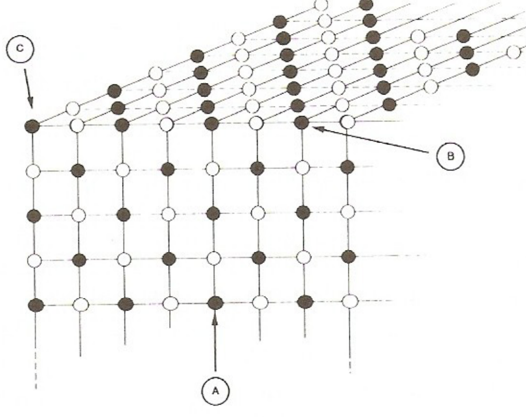


Fig.4

Solution :

• Quand l'ion est au centre d'une surface, sa constante de Madelung est :

$\alpha(s) = \alpha_2 + \alpha'$ avec $\alpha_3 = \alpha_2 + 2\alpha'$ dans lesquelles α' représente la contribution d'un demi-espace contigu au plan qui contient l'ion de référence.

$\alpha(s) = (\alpha_2 + \alpha_3)/2 = 1,681$

• Quand l'ion est au centre d'une arête, $\alpha(a)$ est donné par $\alpha(a) = \alpha_2 + \alpha''$ et α'' représente la contribution des ions à l'intérieur du dièdre à l'exclusion de ceux qui sont situés sur les 2 faces adjacentes. Or pour le cristal complet, on a : $\alpha_3 = 4\alpha'' + 2\alpha_2 - \alpha_1$.

Donc $\alpha(a) = (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)/4 = 1,591$

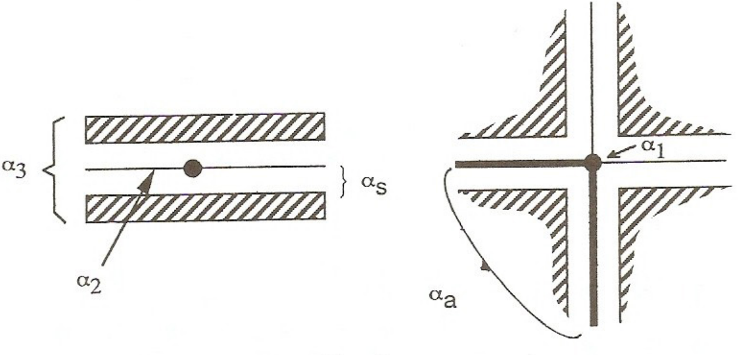


Fig. 5

• La constante de Madelung d'un ion situé à l'intersection de 3 plans orthogonaux, soit $\alpha(c)$, est reliée à $\alpha(a)$ par : $\alpha(a) = 2\alpha(c) - \alpha'''$ dans laquelle α''' représente la contribution du quart de plan perpendiculaire à l'arête du dièdre et passant par l'ion de référence : $\alpha''' = \alpha_2/4 + \alpha_1/2$.

Au total, $\alpha(c) = \dfrac{3\alpha_1 + 3\alpha_2 + \alpha_3}{8} = 1,344$.

Note. Ce type de calcul permet de déterminer l'énergie nécessaire au clivage des cristaux ioniques suivant des plans cristallographiques différents. Il permet aussi d'évaluer la diminution de l'énergie de cohésion d'un ion (et l'accroissement de sa réactivité) quand son isolement croît.

• Exercice 6 : Constante de Madelung d'un ion au-dessus d'un cristal

On considère (Fig. 6) un ion + q situé successivement au-dessus d'une surface cristalline, A, le long d'une marche, B, et dans un décrochement C, mais toujours loin des autres bords.

1°) Donner les expressions des constantes de Madelung correspondantes soit $\alpha(A)$, $\alpha(B)$ et $\alpha(C)$, en fonction des constantes de Madelung à 1, 2, 3 dimensions ayant des distributions ioniques analogues à celle de la rangée, de l'édifice à 2d et du cristal (3d) concerné, soit α_1, α_2 et α_3.

Les premiers voisins de l'ion +q sont de signe opposé à cet ion. Le système est électriquement neutre si on admet que l'ion est issu d'un site à l'intérieur du cristal où il a laissé une lacune.

Application numérique à la face (100) de NaCl avec $\alpha_3 = 1{,}747$; $\alpha_2 = 1{,}615$; $\alpha_1 = 1{,}386$.

2°) A l'aide d'une énergie potentielle de répulsion entre 2 ions 1ers voisins de la forme $U_2 = Ar^{-p}$ (avec $p \approx 9$), exprimer l'énergie de cohésion de l'ion A au-dessus de la surface et comparer la à celle d'un ion engagé à l'intérieur d'un cristal tridimensionnel U(c). Evaluer de même le rapport entre la distance qui sépare à l'équilibre l'ion A de la surface, r_A, et la distance a/2 qui sépare 2 ions consécutifs dans le cristal.

$U(c) = -3{,}95$ eV/ion et $a/2 = 2{,}814$ Å

3°) On écarte l'ion A de sa position d'équilibre en effectuant un déplacement « u » normal à la surface et tel que $u << r_A$. Montrer qu'il est alors soumis à une force de rappel de la forme $F = -\beta u$ et donner l'expression de β. En déduire la fréquence propre, ν_0, de vibration de cet ion (en supposant pour simplifier que l'ion de la surface auquel il est attaché est immobile) ;

On prendra M (Na) = 23 (g pour $6{,}02.10^{23}$ at). Quelles réflexions vous inspire ce résultat quant au choix des températures utiles à la réalisation de l'épitaxie.

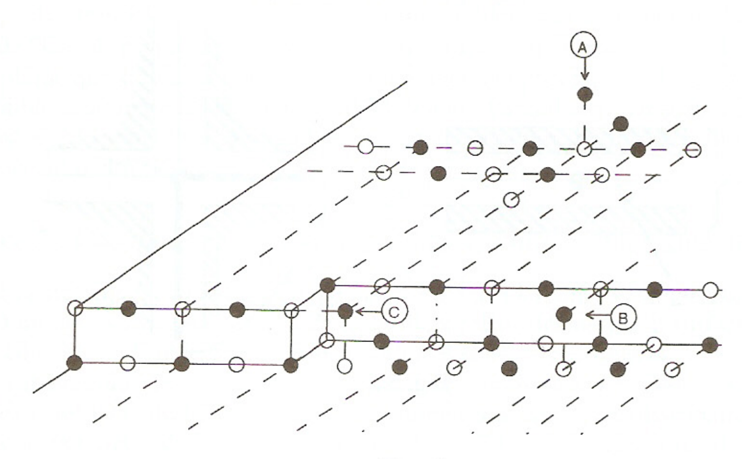


Fig. 6

Solution :

1°) Il est plus facile d'effectuer l'évaluation dans l'ordre inverse.

$$\alpha(C) = \alpha_3/2 \qquad \text{pour des raisons évidentes de symétrie.}$$

$$\alpha(B) = \alpha(C) - \alpha_1/2 = (\alpha_3 - \alpha_1)/2$$

$$\alpha(A) = \alpha(B) - \alpha_2/2 + \alpha_1/2 = (\alpha_3 - \alpha_2)/2$$

On peut vérifier ce dernier résultat en considérant qu'il s'agit d'évaluer la constante de Madelung d'un ion inclus dans une surface soit α (s) — telle qu'elle a été évaluée lors de l'exercice n°5 — à laquelle on soustrait la contribution α_2.

$$\alpha(C) = 0{,}8735; \quad \alpha(B) = 0{,}1805; \quad \alpha(A) = 0{,}066$$

2°) En suivant la démarche l'exercice n°3 — voir expressions (1) et (2) — on obtient :

$$U(A) = [\alpha(A)\, q^2/4\pi\varepsilon_o r_o]\,[1 - 1/p]$$

et

$$r_A = [\alpha(A)\, q^2/4\pi\varepsilon_o r_o]\,[1 - 1/p] \qquad \text{car ici } z = 1.$$

$$\frac{r_A}{a/2} = \left[\frac{\alpha_3}{6\alpha(A)}\right]^{1/8} \cong 1{,}20 \qquad \text{et} \qquad \frac{U(A)}{U(C)} = 3{,}2\%$$

soit U(A) = 122 me.V. et r_A = 3,39 Å

3°)

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{pA}{r_A^{p+1}}\left[1 - (p+1)\frac{u}{r_A}\right] - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_A^2}\left(1 - \frac{2u}{r_A}\right)$$

avec $z = r_A + u$ et $F(r_A) = 0$.

$$F = -\beta u \qquad \text{avec} \qquad \beta = \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_A^3}(p-1)$$

$$\beta = 3{,}74\,\text{N/m} ; \qquad \omega_o = \sqrt{\frac{\beta}{m}} ; \qquad \nu_o = 1{,}57 \cdot 10^{12}\,\text{c/s}$$

Via la valeur particulière de α, la fréquence de vibration propre de l'ion dépend du site (A, B ou C) qu'il occupe. Cette fréquence de vibration est expérimentalement accessible par la diffusion inélastique d'électrons lents.

Commentaires :

Quand on cherche à réaliser l'épitaxie d'un dépôt sur une surface monocristalline on opère le plus souvent par vaporisation sous vide. Si la température du substrat monocristallin est trop basse, les atomes du dépôt vont être distribués de façon aléatoire sur la surface en fonction de leurs points d'impact. Les germes de cristallisation ainsi crées vont donc donner naissance à un revêtement polycristallin. Si la température du substrat est trop élevée, les atomes tels que A très faiblement liés vont se reévaporer. L'intervalle des températures intermédiaires doit permettre la diffusion superficielle des atomes du dépôt à partir de sites tel que A vers les sites B puis C ou leur énergie de cohésion est plus élevée. On obtiendra donc des conditions favorables à une épitaxie (croissance monocristalline du dépôt) si le flux des atomes incidents est optimisé et surtout si, dans le cas de l'hétéroépitaxie, le paramètre naturel de maille du dépôt est en accord avec celui du substrat (voir problème I. 4).

Au-delà du calcul spécifique relatif aux cristaux ioniques développé ici, les considérations ci-dessus sont très générales et il est en particulier évident que la liaison des atomes sur des sites tels

que C, avec 3 voisins, sera plus forte que celle relative à des sites tels que A. On arrive ainsi à « décorer » les marches cristallines d'une surface par simple vaporisation d'atomes d'or (voir Y. Quéré,[21] p 143).

Dans le cas spécifique des halogénures alcalins, le fait que la constante de Madelung des ions sur les surfaces soit inférieure à l'unité indique que des ions de signes opposés, déposés simultanément, auront une plus grande tendance à se coaguler en molécules (pour lesquelles $\alpha = 1$) plutôt que de rester sur leurs sites initiaux respectifs. La diffusion des molécules vers les décrochements assurera l'homoépitaxie. Pour évaluer la constante de Madelung et l'énergie de cohésion de molécules du type NaCl sur des surfaces, il suffit de multiplier par 2 les résultats du présent problème.

• Exercice 7 : Constante de Madelung d'un ion dans une lame à faces parallèles

1°) Evaluer la constante de Madelung d'un ion situé dans une lame cristalline aux faces parallèles aux plans (100) d'un cristal de NaCl dont l'épaisseur, a/2, se réduit à 2 plans ioniques avec des ions à l'aplomb les uns des autres de signes opposés — voir figure 7.

On utilisera 2 fois la méthode d'Evjen pour évaluer la contribution du plan contenant l'ion, $\alpha(P_1)$, puis celle du plan adjacent, $\alpha(P_2)$.

2°) Même question pour un système constitué de 3 plans ioniques en distinguant le cas d'un ion situé dans le plan médian M du cas où l'ion est dans un plan extérieur E, soit α (M) et α (E). Décrire qualitativement l'évolution de α (M) et α (E) quand on fait croître le nombre N de plans ioniques sachant que la constante de Madelung α (s) d'un ion au centre d'une face est $\alpha(s) = 1{,}681$ alors que celle du cristal indéfini est $\alpha(v) = 1{,}747$ (voir Ex n°4).

3°) En déduire, pour un cristal semi-infini, l'évolution de α quand on prend l'ion de référence sur la surface (couche n°1) puis sur des couches progressivement enterrées (n°2, n°3, ...).

Quelles remarques vous suggère l'analyse ci-dessus quant à la variation du paramètre de maille au voisinage de la surface d'un cristal.

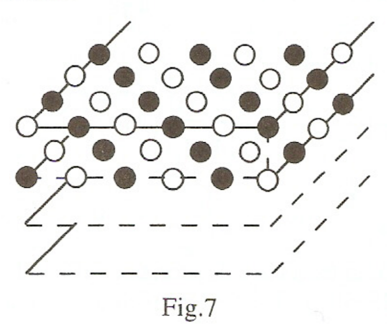


Fig.7

Solution :

1°) La contribution du plan cristallin P_1 contenant l'ion concerné a été détaillée dans l'exercice n°4. En se limitant aux 2 premiers carrés, on obtient globalement :

$$\alpha(P_1) = 4 - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2 \cdot 2} + \frac{8}{2\sqrt{5}} - \frac{4}{4\sqrt{8}} = 1,607$$

La contribution des ions homologues dans le plan P_2 fait apparaître un changement de signe et un accroissement unitaire de la distance mesurée suivant z, soit :

$$\alpha(P_2) = -\frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\sqrt{3}} + \frac{4}{2\sqrt{5}} - \frac{8}{2\sqrt{6}} + \frac{4}{4\sqrt{9}} \qquad (+1)$$

dans laquelle l'addition finale de l'unité prend en compte l'ion de signe opposé situé à l'aplomb de l'ion de référence et assure la neutralité globale des charges prises en compte dans ce plan.

$$\alpha(P_2) = 0{,}076 \qquad \text{soit } \alpha = 1{,}683$$

2°) $\alpha\,(M) = \alpha\,(P_1) + 2\alpha\,(P_2) = 1{,}759$

Pour l'évaluation de α (E), il faut ajouter la contribution du 3ème plan en adoptant une démarche analogue à l'évaluation de $\alpha\,(P_2)$.

$$\alpha\,(P_3) = +\frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{6}} - \frac{4}{2\sqrt{8}} + \frac{8}{2\sqrt{9}} - \frac{4}{4\sqrt{12}}\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$\cong -7 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha\,(E) = \alpha\,(P_1) + \alpha\,(P_2) + \alpha\,(P_3) = 1{,}676$$

Quand il y a 4 couches et que l'ion de référence se trouve dans une des 2 couches intermédiaires sa constante de Madelung sera telle que

$$\alpha\,(M) = \alpha\,(P_1) + 2\alpha\,(P_2) + (P_3) = 1{,}752.$$

Cette constante diminue encore pour $N = 5$ à cause de l'addition des 2 contributions négatives des plans externes du type P_3 : $\alpha\,(M) = \alpha\,(P_1) + 2\alpha\,(P_2) + 2\alpha\,(P_3) = 1{,}745$.

La tendance générale est représentée sur la figure 8. La contribution des plans second (4ème, 6ème, ...) voisin (s) est négative car elle est conditionnée par l'influence prépondérante de l'ion équivalent de même signe que l'ion de référence mais les effets (> 0 ou < 0) des plans successifs décroissent très rapidement quand leur distance croît. Les valeurs asymptotiques, α (s) pour les ions en E et α (v) pour les ions en M, sont pratiquement atteintes pour les toutes premières couches ($N = 3, 4, 5$) suivant la précision souhaitée. On doit toutefois noter que la constante de Madelung d'un ion engagé dans une double couche ($\alpha = 1{,}683$) est très légèrement supérieure à celle d'un ion situé sur la première couche d'une surface ($\alpha_2 = 1{,}681$) comme celle d'un ion situé dans le plan intermédiaire d'une triple couche ($\alpha \cong 1{,}759$) est supérieure à celle d'un ion engagé dans un cristal massif (α (v) = 1,747)

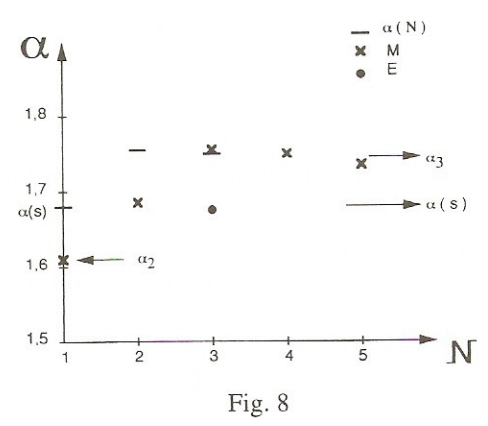


Fig. 8

3°) En partant de la surface (couche $N = 1$), on obtient successivement :

$\alpha\,(N = 1) = \alpha\,(s) = 1{,}681$; $\alpha\,(N = 2) = \alpha\,(s) + \alpha\,(P_2) = 1{,}757$;

$\alpha\,(N = 3) = \alpha\,(s) + \alpha\,(P_2) + \alpha\,(P_3) = 1{,}750$.

L'évolution correspondante est représentée (en tirets) sur la figure 8 avec les remarques analogues à celles qui précèdent : le passage rapide de α (s) à α (v) avec une valeur de α qui excède α (v) pour la couche immédiatement située en dessous de la couche superficielle.

Commentaire :

Cette variation notable de α associée à un changement du nombre de premiers voisins (de 5 à 6) quand on passe de la surface à la couche ionique sous-jacente suggère l'existence de contraintes superficielles si on impose aux ions d'occuper les sites idéaux du cristal tridimensionnel car ces sites ne correspondent plus strictement au minimum de leur énergie potentielle.

Si le calcul exact de la configuration prise à l'équilibre est délicat (l'existence de la surface impose un calcul différent pour des déplacements virtuels parallèles à la surface ou perpendiculaires à celle-ci) on peut néanmoins estimer que la couche superficielle va s'écarter légèrement de sa position idéale (quand $\alpha \searrow r_0 \nearrow$) pour donner naissance à une première couche de type quadratique ($a = b$ et $c > a$) afin de réduire ces tensions par relaxation. D'autres configurations sont possibles comme l'ondulation de la surface (voir. Pb I n°4).

Les considérations ci-dessus dépassent le cas particulier des cristaux ioniques et s'il est clair que la perturbation apportée par la surface n'affecte que les toutes premières couches atomiques elles n'en influencent pas moins les propriétés physiques des surfaces (comme leur activité catalytique par exemple).

• Exercice 8 : Énergie de cohésion d'un cristal de MgO

La structure cristalline de MgO est identique à celle de NaCl (cfc avec un ion en 0 0 0 et un ion de signe opposé en 1/2 0 0) mais la charge portée par chaque ion est $\pm 2q$ ($q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$C).

Evaluer la constante de Madelung d'un ion 2q dans un tel cristal ainsi que son énergie de cohésion U_0 (limitée à la somme de l'énergie coulombienne d'attraction et d'une énergie de répulsion qui, entre 2 premiers voisins, est de la forme Ar^{-p}).

En déduire le rapport attendu entre les paramètres du réseau $a(MgO)/a(NaCl)$ et le rapport entre leur énergie de cohésion $U(MgO)/U(NaCl)$ en supposant que le paramètre A prend la même valeur pour les 2 cristaux.

Données numériques : α (NaCl) = 1,747; a (NaCl) = 5,63 Å; U_0 (NaCl) = (-)7,9 eV/mol., $p = 9$. La diffraction des rayons X permet de déterminer a_0 (MgO) = 4,21Å .

Solution :

Par convention ici, α est le coefficient qui est en facteur de la quantité $q^2/4\pi\varepsilon_0 r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction des ions avec $q = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$C.

Si les ions sont doublement chargés (Mg^{2+} O^{2-}), la constante de Madelung sera donc 4 fois celle de l'édifice cristallin analogue constitué d'ions monochargés — voir Ex 2 et commentaires cidessous —.

$$\alpha(MgO) = 4\alpha(NaCl)$$

En utilisant les expressions (1) et (2) de l'exercice 3, on obtient :

$$a_0(MgO)/a_0(NaCl) = [\alpha(NaCl)/\alpha(MgO)]^{\frac{1}{p-1}}$$

et

$$U(MgO)/U(NaCl) = [\alpha(MgO)/\alpha(NaCl)]\,[a_0(NaCl)/a_0(MgO)]$$

soit numériquement $a_o(MgO)/a_o(NaCl) = 0,841$.

$$U(MgO)/U(NaCl) = 4,76 \quad \text{soit } U_0(MgO) = -37{,}5 \text{ eV/ molécule.}$$

Le paramètre de maille attendu serait tel que a_0 (MgO) = 4,73 Å ce qui le situe assez loin de sa valeur réelle α_0 (≅ 4,21Å) à cause de différence de rayon ionique (*cf.* ex. suivant) mais traduit assez correctement la tendance à la contraction de la maille quand les ions sont multiplement chargés.

Commentaires :

Malgré d'évidentes simplifications, cet exercice illustre assez bien l'influence de la charge des ions sur les distances interioniques (qui se rétractent quand cette charge croît) et sur l'énergie de cohésion qui, à l'énergie d'ionisation des espèces près, croît comme le produit des charges portées par chaque espèce d'ions.

Cette constatation explique le fait que des cristaux du type MX^2 (M : métal divalent, X : halogène) puissent avoir des valeurs de α supérieures à 4 : voir Ex. 2 bis.

Dans le présent exercice, la valeur numérique de l'énergie de cohésion (– 37,5 eV/molécule) est remarquablement proche de sa valeur couramment admise (– 40,8 eV/molécule : C. Noguera [18]) alors que la valeur la plus adaptée pour l'exposant p (qui décrit la répulsion interionique à courte distance : Lennard Jones) serait 4,82.

Enfin le lecteur ayant l'humeur ludique pourra s'amuser à reprendre et transposer les exercices consacrés à NaCl en substituant NaCl par MgO. Pour certains systèmes (chaîne homogène ou agrégat cubique) il pourra comparer les résultats qu'il obtient à ceux de Moukouri et Noguera, Z. Phys. D 24, 1992, 71.

• Exercice 9 : Rayons ioniques et stabilité des structures cristallines

Dans les halogénures alcalins on peut assimiler les ions à des sphères dures de rayon r_+ (cation) et r_- (anion).

a) Quelle inégalité doit satisfaire le rapport $\frac{r_-}{r_+}$ pour que, dans le réseau cubique simple de type CsCl (Fig. 1a, Ex. I.1), les ions + et – se touchent le long de la diagonale sans que les plus gros des ions de même signe aux sommets du cube ne se recouvrent partiellement. Quel est alors le taux de remplissage optimal « t » ?

b) Quelle inégalité doit satisfaire le rapport $\frac{r_-}{r_+}$ pour que dans le réseau cubique à faces centrées de type NaCl (Fig. 1e, Ex. I.1) les ions de signes opposés disposés le long des rangées [100] se touchent sans que les plus gros des ions de même signe disposés le long des rangées [110] ne se recouvrent partiellement. Quel est alors le taux de remplissage optimal ?

c) On suppose que Cs Cl est susceptible de cristalliser soit avec le réseau cubique simple a), soit avec le réseau cubique à faces centrées b); évaluer dans ces deux hypothèses la distance r_0 entre plus proches voisins de signes opposés et le paramètre« a » du cube, ainsi que les taux de remplissage correspondants. Même question pour Na Cl. Remarques.

On donne $r_+(Na^+) = 0{,}98$ Å, $r_+(Cs^+) = 1{,}67$ Å, $r_-(Cl^-) = 1{,}81$Å.

d) Dans les halogénures alcalins l'énergie de cohésion E_c obéit approximativement à la relation $E_c = (\alpha e^2/4\pi\varepsilon_o r_o)\left(1-\frac{\rho}{r_0}\right)$ — cf. R. de C. § I.3. — avec α = Constante de Madelung et $\rho = 0{,}345$ Å.

Evaluer numériquement pour Cs Cl, le rapport $\frac{E_c(c \cdot s)}{E_c(c \cdot f \cdot c)}$ des énergies de cohésion qui correspondent aux deux hypothèses envisagées ci-dessus.

Même question pour Na Cl.

α (c.s) = 1,7626 ; α (c.f.c.) = 1,7476.

Solution :

a) $2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$ et $2r_+, 2r_- \leq a$, d'où :

$$\sqrt{3} - 1 = 0,732 \leq \frac{r_-}{r_+} \leq \frac{1}{\sqrt{3}-1} = 1,366 ;$$

$$t = \frac{(4\pi/3)(r_+^3 + r_-^3)}{(8/3\sqrt{3})(r_+ + r_-)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \cdot [1 - 3p/(1+p)^2] \qquad \text{avec} \qquad p = \frac{r_-}{r_+}$$

• t est minimal pour $r_- = r_+$, il prend la valeur $t_m = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$ correspondant à l'édifice cubique centré (*cf.* Ex. I. 9) ; il est maximal pour les valeurs limites de p et vaut alors $t_M = \pi[\sqrt{3} - (3/2)] = 0,729$.

b) $2(r_+ + r_-) = a$ et $4r_+, 4r_- \leq a\sqrt{2}$ d'où :

$$\sqrt{2} - 1 = 0,414 \leq r_-/r_+ \leq 1/(\sqrt{2} - 1) = 2,414 ,$$

$$t = (1/2)(4\pi/3)(r_+^3 + r_-^3)/(r_+ + r_-)^3 = \frac{2\pi}{3}[1 - 3p/(1+p)^2] ;$$

• t est minimal pour $r_+ = r_-$, il prend la valeur $t_m = \frac{\pi}{6} = 0,524$ correspondant à l'édifice cubique simple (cf. I. 9a) ; il est maximal pour les valeurs limites de p et vaut $t_M = 0,793$.

c) • $\frac{r(Cl^-)}{r(Cs^+)} = 1,08$: Cs Cl obéit donc aux deux inégalités a et b ; il peut cristalliser dans les 2 réseaux avec les plus proches voisins de signes opposés se touchant :

$$r_0 = r_-(Cl^-) + r_+(Cs^+) = 3,48 \text{ Å} \quad \text{et} \quad a = 4,02 \text{ Å (c.s) ou } a = 6,96 \text{ Å (c.f.c)} ;$$

$$\frac{t(c \cdot s)}{t(c \cdot f \cdot c)} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \approx 1,30 .$$

• $\frac{r(Cl^-)}{r(Na^+)} \approx 1,85$: Na Cl obéit à l'inégalité b mais non à l'inégalité a ; cristallisant dans le système cubique simple les ions voisins de signes opposés ne pourraient se toucher et la maille du réseau serait déterminée par le contact des ions Cl^- (les plus gros) le long des rangées [100] :

cubique simple : $a = 2r_- = 3,62$ Å, $r_o = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,14$ Å, $t = 0,606$;

cubique f.c. : $a_0 = 5,58$ Å, $r_0 = 2,79$ Å, $t = 0,662$;

$$\frac{t(c \cdot s)}{t(c \cdot f \cdot c)} = 0,915 .$$

Remarque : Sous l'action des forces coulombiennes les ions de signes opposés tendent à se rapprocher au maximum et l'équilibre le plus stable correspondra à l'empilement le plus compact possible compte tenu toutefois de l'encombrement des ions. A partir de ce modèle simple, on peut donc prévoir que Na Cl cristallisera avec un réseau cubique à faces centrées alors que Cs Cl cristallisera avec un réseau cubique simple.

d) Pour Cs Cl, r_o est le même pour les deux structures envisagées et le rapport des énergies de cohésion se réduit au rapport des constantes de Madelung qui donne l'avantage au réseau c.s. :

$\frac{E(c \cdot s)}{E(c \cdot f \cdot c)}$ = 1,0086. Pour Na Cl, au contraire, on obtient :

$$\frac{E(c \cdot s)}{E(c \cdot f \cdot c)} = \frac{\alpha(c \cdot s)}{\alpha(c \cdot f \cdot c)} \cdot \frac{r_o^2(c \cdot f \cdot c)}{r_o^2(c \cdot s)} \cdot \frac{r_o(c \cdot s) - \rho}{r_o(c \cdot f \cdot c) - \rho} = 0,91$$

Commentaires :

Un des problèmes les plus importants de la physique cristalline est la détermination de la stabilité relative des différents types de structures ; s'il est aisé de répondre que le réseau le plus stable est celui qui a la plus petite énergie libre, le calcul de celle-ci dans les différents cas de figures est très délicat même pour les halogénures alcalins. L'énergie prise en compte dans le présent exercice valable à 0°K, néglige, outre les termes d'énergie cinétique, les corrections du type liaisons de Van der Waals (cf.Pb n°3) qui rendrait le résultat incertain si les deux structures possibles étaient énergétiquement très voisines l'une de l'autre.

L'approche par les rayons ioniques est encore plus grossière puisque le terme répulsif dû au recouvrement des orbitales électroniques (en $\exp - r/\rho$) est schématisé par un comportement de sphères dures, ce qui explique les écarts entre les valeurs de « a » ainsi calculées et celles déterminées expérimentalement (Cs Cl : a = 4,11Å, Na Cl : a = 5,63 Å).

Bien que schématique, l'exercice proposé fournit néanmoins une réponse correcte à la question suivante : « Pourquoi le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées alors que le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique simple ? »; nous renvoyons le lecteur à la référence [25] chap. 2 p. 83 pour plus de détails sur les halogénures alcalins et à l'excellent article de Phillips. J.C. -Review of Modern Physics - 42 (1970) p.317 sur la théorie spectroscopique de la liaison chimique relative aux composés $A^N B^{8-N}$ — voir aussi [12] —.

• Exercice 10 : Potentiel de Lennard-Jones des cristaux de gaz rares

L'énergie potentielle d'attraction entre deux atomes de gaz rare (Van der Waals), distants de r, est de la forme A/r^6 alors que l'énergie de répulsion due au recouvrement des orbitales électroniques est de la forme B/r^{12}, or l'énergie potentielle de Lennard-Jones s'exprime habituellement sous la forme $U = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$.

a) En exprimant A et B en fonction de ε et σ, montrer que les deux expressions sont équivalentes.

b) Dégager le sens physique des paramètres ε et σ en exprimant la distance r_0 séparant deux atomes à l'équilibre en fonction de σ ainsi que l'énergie de cohésion qui en résulte en fonction de ε.

c) Le réseau de Bravais des cristaux de gaz rares est c.f.c. de maille a = 4,46 Å(Ne); a = 5,31 Å(Ar); a = 5,64 Å(Kr); a = 6,13 Å(Xe) alors que leur énergie de cohésion est respectivement de 20 meV(Ne), 80 meV(Ar), 116 meV(Kr), 170 meV(Xe). En déduire les valeurs numériques de σ et ε et préciser l'erreur relative commise sur ε en négligeant l'action des seconds voisins.

Solution :

a) $B/r^{12} - A/r^6 = (4\varepsilon\sigma^{12}/r^{12}) - (4\varepsilon\sigma^6/r^6)$ soit $B = 4\varepsilon\sigma^{12}$ et $A = 4\varepsilon\sigma^6$

b) $(\partial U/\partial r)_{r_o} = 0$ soit $12\sigma^{12} r_o^{-13} = 6\sigma^6 r_o^{-7}$ ou $r_o = 2^{1/6}\sigma = 1,12\sigma$.

$E_c = 4\varepsilon\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right] = |\varepsilon|$. Les paramètres de Lennard-Jones ε et σ présentent l'avantage d'exprimer, l'un directement l'énergie de cohésion et l'autre, d'être proportionnel à la distance r_0 à l'équilibre. De plus $E_c = 0$ quand $r = \sigma$.

c) Dans les cristaux c.f.c $r_o = a/\sqrt{2} = 1,12\sigma$ soit $\sigma = 0,631a$ et chaque atome a douze voisins.

L'énergie de cohésion d'un atome dans le cristal est donc 6ε car la formule de Lennard-Jones est en fait une énergie mutuelle impliquant deux atomes d'où le facteur N/2 et non N pour l'énergie de cohésion de N atomes (voir résumé de cours). On obtient donc le tableau suivant :

	Ne	Ar	Kr	Xe
σ(Å)	2,81	3,35	3,56	3,87
ε(meV)	3,33	13,33	19,33	28,33

Les seconds voisins sont à la distance « a », il y en a 6.

L'erreur relative sur ε (et E_c) concerne essentiellement le terme en r^6 et son poids est $1/2^4 \approx 6$ %

Pour plus de détails voir problème n°2.

- **Exercice 11 : Chimisorption atomique sur une surface métallique**

Sous certaines conditions, l'énergie de liaison d'un atome sur la surface d'un métal (essentiellement de transition) peut prendre la forme :

$$E_L = zAe^{-pr} - \sqrt{z}Be^{-qr}$$

dans laquelle le premier terme décrit la répulsion (de Born Mayer) due au recouvrement des orbitales électroniques alors que le deuxième terme rend compte de l'attraction interatomique (dans l'approximation des liaisons fortes); z représente le nombre de premiers voisins (ou coordinence) entre l'atome adsorbé et les atomes du substrat. Les paramètres A, B, p et q sont positifs.

1°) Quelle inégalité entre les exposants p et q doit être satisfaite pour que l'atome adsorbé puisse prendre une position d'équilibre stable r_0 par rapport à ses z voisins.

Donner l'expression de cette distance d'équilibre r_0 en fonction de p, q, A, B et z.

2°) Montrer que l'énergie de liaison E_L peut prendre alors la forme $E_L = Cz^{\alpha}$.

Expliciter le domaine de variation de l'exposant α quand p varie entre 2q et 4q.

3°) On se place dans l'hypothèse où la nature de l'atome impose $p = 4q$ et où son énergie de liaison est de l'ordre de 7eV quand il occupe le site le plus stable de la face (100) d'un métal cubique centré. Représenter la distribution atomique sur les faces (100) et (110) de ce métal. Préciser la position du site plus favorable (point C), indiquer la position d'autres sites possibles et évaluer l'énergie de liaison quand l'atome occupe ces autres sites.

Dans l'hypothèse où $p = 2q$, indiquer s'il y a un site favorable et si oui, lequel.

4°) Donner l'expression de la pulsation de vibration, ω, de l'ad-atome sur la surface en fonction de son énergie de liaison à l'équilibre $E_L(r_0)$ sachant que sa constante de rappel β est telle que $\beta = \left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=r_0}$. Avec $E_L \approx 7\,\text{eV}$, $p = 8$ Å $= 4q$, évaluer numériquement l'énergie d'un quantum de vibration $\hbar\omega$ pour un atome d'oxygène (A = 16) $(\hbar, \mathcal{N})$

Solution :

1°) La condition d'équilibre s'obtient en évaluant (dE_L/dr) qui doit s'annuler à une distance r_0 positive.

De plus $(d^2E_L/dr^2)_{r=r_0}$ doit être positif pour que l'équilibre soit stable.

On obtient donc successivement :

$$zpAe^{-pr_o} = \sqrt{z}qBe^{-qr_o} \quad \text{soit} \quad e^{(p-q)r_o} = \sqrt{z}\frac{pA}{qB}$$

$$\text{d'où} \quad r_o = \frac{1}{p-q}\left(\frac{1}{2}\log z + \log\frac{pA}{qB}\right) \quad ,$$

alors que la condition sur la dérivée seconde donne $p - q > 0$.

Les inégalités qui doivent être satisfaites sont donc $p > q$ et $pA > qB$ (quand $z = 1$).

La distance d'équilibre r_0 croît quand la coordinence z croît.

2°) En reportant la première des égalités dans l'expression de E_L on obtient :

$$E_L(r_o) = \sqrt{z}\left(\frac{q}{p} - 1\right)Be^{-qr_o} \quad \text{ou} \quad E_L(r_o) = z\left(1 - \frac{p}{q}\right)Ae^{-pr_o} \quad .$$

En prenant le logarithme d'une de ces deux relations et en tenant compte de l'expression de r_0, on déduit :

$$\text{Log}\, E_L(r_o) = \frac{p-2q}{2(p-q)}\text{Log}\, z + \text{Log}\, B\left(\frac{q-p}{p}\right) - \frac{q}{p-q}\text{Log}\,\frac{pA}{qB} \quad .$$

E_L prend donc la forme $E_L = Cz^{\alpha}$ avec

$$\alpha = \frac{p-2q}{2(p-q)} \quad \text{et} \quad C = B\left(\frac{q}{p} - 1\right)\left(\frac{pA}{qB}\right)^{\frac{q}{q-p}}$$

Quand $p = 2q$ $\quad \alpha = 0 \quad E_L = C'$.

Quand $p = 4q$ $\quad \alpha = 1/3$ et $E_L = C''z^{1/3}$.

3°) Dans l'hypothèse ou $p = 4q$, $\alpha = 1/3$ et l'énergie de liaison croît quand la coordinence croît. Sur la face (100) elle sera maximale au point C où $z = 4$.

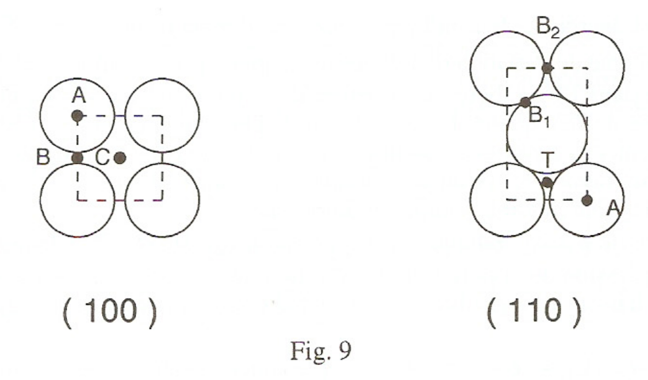


Fig. 9

Les autres sites possibles — voir figure 9 — se situent en des points tels que B (z = 2) voire A (z = 1), alors que sur la face (110) le site le plus stable est en T (z = 3), les points B_1 et B_2 étant équivalents au point B de la face (100).

Les énergies de liaison variant en $z^{1/3}$, on obtient aisément $C'' \approx 4,4\text{eV}$; E_L (C) = 7eV ; E_L (T) = 6,35eV ; E_L (B) = 5,55eV ; E_L (A) = 4,4eV. Si l'énergie de liaison croît avec la coordinence, cette croissance est relativement faible. Mieux, quand p = 2q $\alpha = 0$ ce qui signifie que la position de l'atome est indifférente puisque son énergie de liaison est indépendante de z.

4°) $\omega = \sqrt{\beta/m}$ avec $\beta = \left(\dfrac{d^2E}{dr^2}\right)_{r = r_0}$

soit $\beta = (p-q) = \sqrt{zqBe^{-qr_0}}$ et en tenant compte de $E_L(r_0)$, $\beta = -\,pqE_L(r_0)$

La fréquence de vibration propre de l'atome adsorbé va varier comme $\sqrt{E_L(r_0)}$ soit en $z^{\alpha/2}$ et dépendra donc du site choisi par cet atome si p > 2q (voir aussi Ex. 6).

β est, bien sûr, positif car E_L est en fait négatif si on prend l'origine des énergies pour $r = \infty$

$\beta \approx 18\text{N/m}$; $\omega = 2,6 \times 10^{13}$ rad/sec ; $\hbar\omega = 17\text{meV}$.

Commentaires :

Quand un atome polarisable situé dans le vide ε_0 , s'approche d'une surface, son dipôle équivalent est soumis à l'action du dipôle image qui sera attractive que la surface soit métallique ou isolante. Mais dans ce dernier cas l'attraction sera moindre.

En effet, à une charge réelle q dans le vide correspond la charge image Kq où $K = (\varepsilon_0 - \varepsilon)/(\varepsilon_0 + \varepsilon)$ située symétriquement par rapport à l'interface, dans le milieu ε. Dans le cas d'un métal, $\varepsilon = \infty$ et $K = -1$; dans le cas d'un isolant $0 < \varepsilon < \infty$ et $K < 0$ avec $|K| < 1$.

L'atome considéré peut être physisorbé sur la surface s'il n'y a pas d'échange d'électron (liaison chimique) entre cet atome et le substrat. L'énergie de liaison est faible et la distance r_0 atome-substrat relativement grande car cette énergie de liaison est du type Van der Waals, comme cela se produit dans la condensation des atomes de gaz rares sur le graphite.

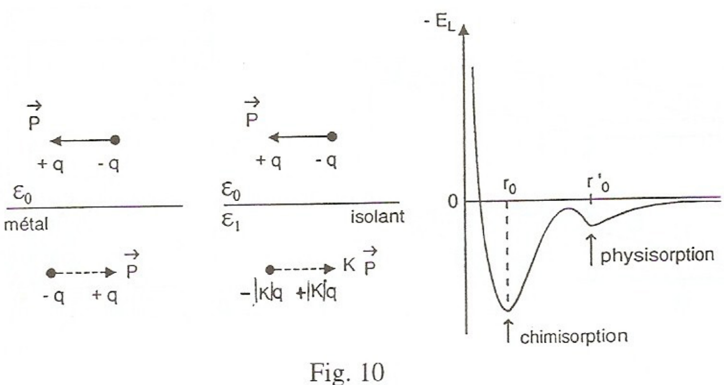


Fig. 10

La chimisorption se produit quand la nature de l'atome et de la surface entraîne un transfert d'électron (liaison chimique) ce qui conduit à une énergie de liaison plus élevée et une distance r_0 plus faible — voir figure 10 — . D'un point de vue théorique on parle de couplage faible entre l'absorbât et le substrat quand les états électroniques de chaque partenaire (niveau discret et bande) ne seront pas perturbés par la présence de l'autre : c'est l'hypothèse sur laquelle est basé le présent exercice et qui concerne l'absorption d'atomes métalliques sur un métal. La formation d'une molécule superficielle avec apparition d'états liants et anti-liants constitue le cas du couplage fort plus difficile à traiter.

Pour plus de détails voir M.C. Desjonqueres et D. Spanjaard, J. Phys. C, Solid State Physics 15 (1982) 4007, source d'inspiration du présent exercice ainsi que C. Noguera, [18].

Du point de vue expérimental le site occupé par les ad-atomes se déduit de l'examen du diagramme de diffraction des électrons lents quand la structure obtenue est périodique. L'énergie du quantum de vibration de ad-atome, $\hbar\omega$, se déduit de la mesure du gain ou de la perte d'énergie subi par un faisceau d'électrons très lents ($E_c \approx 5\,eV$) et très monocinétiques.

• Exercice 12 : Anisotropie de la dilatation thermique des cristaux

L'aragonite est un carbonate de calcium cristallisé sous la forme orthorhombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), son coefficient cubique de dilatation thermique α_v est de 62.10^{-6}/°C. Quand la température du cristal passe de 0°C à 100°C l'angle δ entre les plans (100) et (110) décroit de 1′14 alors que l'angle ε entre les plans (001) et (011) augmente de 2′24.

Sachant que le rapport des paramètres cristallins à 0°C est tel que a/b = 0,6224 et c/b = 0,7206, en déduire la valeur des trois coefficients linéaires de dilatation thermique (α_a, α_b, α_c) de ce cristal.

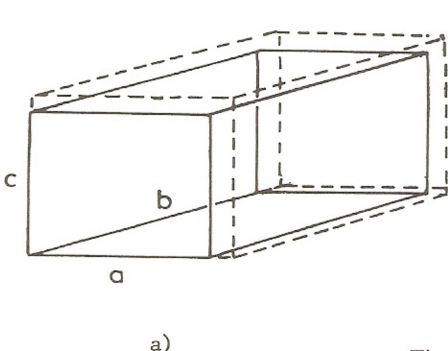
Solution :

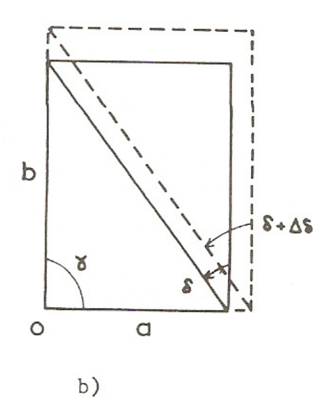
La figure 11a représente le cristal d'aragonite avant (—) et après (----) dilatation.

Après dilatation, le volume du cristal est :

$$V + \Delta V = a(1+\alpha_a)\cdot b(1+\alpha_b)\cdot c(1+\alpha_c)$$

soit $$\alpha_v = \frac{\Delta V}{V} = 62\cdot 10^{-6} = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c \quad .$$





a) Fig. 11 b)

L'angle δ entre les plans (100) et (110), représenté sur la fig. 11b, est, à 0°C, tel que $\mathrm{tg}\delta = \frac{a}{b}$; à 100°C on a : $\mathrm{tg}\,(\delta + \Delta\delta) = \frac{a\,(1 + 100\alpha_a)}{b\,(1 + 100\alpha_b)}$ soit, après développement et simplification :

$$\alpha_a - \alpha_b = \frac{\Delta\delta}{100\frac{a}{b}}\left(1 + \frac{a^2}{b^2}\right) = -7,4 \cdot 10^{-6} \quad .$$

On établit, de la même façon, que l'angle ε entre les plans (001) et (011) est tel que : $\mathrm{tg} = \frac{c}{b}$

d'où $$\alpha_c - \alpha_b = \frac{\Delta\varepsilon}{100\frac{c}{b}}\left(1 + \frac{c^2}{b^2}\right) = 17,4 \cdot 10^{-6} \quad .$$

En conséquence $\alpha_a = 9,9 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_b = 17,3 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 34,7 \cdot 10^{-6}$.

• Exercice 13 : Traction et compression dans un milieu isotrope. Interrelations entre les S_{ij}, C_{ij}, E (module de Young), et σ (coefficient de Poisson), λ et μ (coefficients de Lamé)

Une barre de longueur ℓ et de section S est taillée dans un solide homogène et isotrope. Lorsque la barre est soumise à un effort longitudinal F suivant ℓ, sa longueur varie de $\Delta\ell$ entraînant une variation algébrique relative $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b}$ de chacune des dimensions transversales.

a) Donner les expressions du module de Young E ($E = \frac{F}{S} \cdot \frac{\ell}{\Delta\ell}$) et du coefficient de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta a/a}{\Delta\ell/\ell}$) en fonction des coefficients de souplesse S_{ij} puis des coefficients de raideur C_{ij}.

A partir de l'expression : $\frac{F}{S} = \lambda\frac{\Delta V}{V} + 2\mu\frac{\Delta \ell}{\ell}$ dans laquelle $\frac{\Delta V}{V}$ représente la variation relative du volume de la barre soumise à la tension $\frac{F}{S}$, expliciter de même les coefficients de Lamé λ et μ.

b) La barre est désormais soumise à une pression hydrostatique Δp qui entraîne une variation de volume ΔV. Quelle est l'expression du coefficient de compressibilité $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)$?

Exprimer ce résultat en fonction de : α) σ et E; β) S_{ij}; γ) C_{ij}; δ) λ et μ

c) *Application numérique.*

Pour l'aluminium $C_{11} = 1,07 \cdot 10^{11} N/m^2$ et $C_{12} = 0,61 \cdot 10^{11} N/m^2$.

Quelles sont les valeurs numériques correspondantes de E et σ, λ et μ, β ?

Solution :

a) Dans ce cas simple les relations utiles entre contraintes et déformations se réduisent à :

$$e_{xx} = \frac{\Delta \ell}{\ell} = S_{11}\frac{F}{S} \quad (1)$$

$$e_{yy} = \frac{\Delta a}{a} = S_{12}\frac{F}{S} \quad (2) \quad \Rightarrow \text{ soit } S_{11} = \frac{1}{E} \text{ et } S_{12} = -\frac{\sigma}{E}$$

$$e_{zz} = \frac{\Delta b}{b} = S_{12}\frac{F}{S} \quad (3)$$

ou bien :

$$(1') : \quad \frac{F}{S} = C_{11}e_{xx} + 2C_{12}e_{yy}$$

$$(2') = (3') : \quad 0 = C_{12}e_{xx} + (C_{11} + C_{12})\, e_{yy}$$

soit :

$$E = C_{11} - 2C_{12}\sigma$$

$$0 = C_{12} - \sigma(C_{11} + C_{12}) ,$$

en tenant compte de l'isotropie qui entraîne $e_{yy} = e_{zz}$ soit $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{31}$.

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}, \quad \sigma = \frac{-S_{12}}{S_{11}} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$$

$$\text{et } S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{12} = -\frac{C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}.$$

On pouvait obtenir directement ces résultats en identifiant terme à terme la matrice des S_{ij} soit

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} \end{bmatrix} \text{ avec la matrice correspondante } \frac{1}{E}\begin{bmatrix} 1 & -\sigma & -\sigma \\ -\sigma & 1 & -\sigma \\ -\sigma & -\sigma & 1 \end{bmatrix} \text{ utilisant E et } \sigma .$$

La tension $\frac{F}{S}$ entraîne une variation de volume $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} = e_{xx} + 2e_{yy}$ d'où $\frac{F}{S} = \lambda\frac{\Delta V}{V} + 2\mu\frac{\Delta \ell}{\ell} = (2\mu + \lambda)\,e_{xx} + 2\lambda e_{yy}$ ce qui, en comparant avec l'égalité (1′), entraîne $\lambda = C_{12}$ et $\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$.

$$\lambda = C_{12} = -\frac{S_{12}}{(S_{11} - S_{12})\,(S_{11} + 2S_{12})} = E\frac{\sigma}{(1+\sigma)\,(1-2\sigma)}.$$

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{S_{11} - S_{12}} = \frac{1}{2}\cdot\frac{E}{1+\sigma}.$$

b) Sous l'effet d'une pression hydrostatique, la variation relative de volume du solide soumis aux efforts normaux suivant les 3 directions principales a triplé par rapport à l'estimation précédente :

$$\frac{\Delta V}{V} = -3\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} + 2\frac{\Delta a}{a}\right) = -\frac{3\,(1-2\sigma)}{E}\Delta p$$

(le signe – provenant de $p = -\frac{F}{S}$) d'où :

$$\beta = \frac{3\,(1-2\sigma)}{E} = 3\,(S_{11} + 2S_{12}) = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}.$$

Le résultat $\beta = 3(S_{11} + 2S_{12})$ pouvait s'obtenir directement en observant que la variation de volume provoquée par la pression correspond à l'addition membre à membre des égalités (1), (2) et (3) établies dans le cas où la tension s'exerce également dans les 3 directions.

c) $\sigma = 0{,}363$, $E = 0{,}627.10^{11}\,N/m^2$, (Pa)
$\lambda = 0{,}609.10^{11}\,N/m^2$, $\mu = 0{,}23.10^{11}\,N/m^2$, (Pa)
$\beta = 1{,}31.10^{-11}\,m^2/N$.

• Exercice 14 : Anisotropie élastique des cristaux hexagonaux

Dans un repère Oxyz on considère, en forme de parallélépipède rectangle, un cristal hexagonal homogène ayant son axe c parallèle à Oz — voir figure 12 — . Quand on exerce une tension T_z, colinéaire à Oz, qui s'exerce normalement à la face a.b parallèle à xOy, on observe une contraction relative des dimensions latérales telles que $\Delta a/a = \Delta b/b$; par contre une tension T_y s'exerçant normalement à la face a.c parallèle à xOz entraîne des contractions relatives différentes : $\Delta a/a \neq \Delta c/c$.

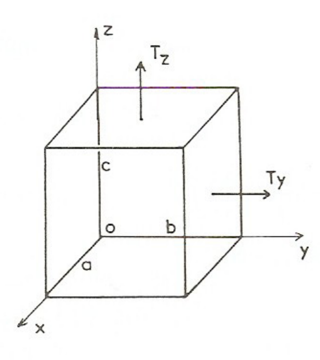


Fig. 12

a) Dans le cadre de l'approximation de Hooke et en tenant compte des symétries du problème, dresser le tableau des coefficients de souplesse S_{ij} qui permettent d'exprimer les déformations normales e_{ii} en fonction des contraintes X_x, Y_y, Z_z.

— On admettra que le tenseur des S_{ij} est symétrique c'est-à-dire que $S_{ij} = S_{ji}$ —.

b) Donner l'expression des compressibilités linéaires $\beta_{\perp c}$ et $\beta_{/\!/ c}$ avec $\beta_\ell = -\frac{1}{\ell}\left(\frac{\Delta\ell}{\Delta p}\right)_T$ et de la compressibilité en volume, $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_T$, de l'échantillon en fonction des S_{ij}.

c) *Application* : Les coefficients de souplesse du zinc sont les suivants : $S_{11} = 8{,}4$; $S_{12} = 1{,}1$; $S_{13} = -7{,}8$; $S_{33} = 28{,}7$ (en $10^{-12}\,m^2/Newton$).

Préciser les valeurs numériques des modules de Young $E_{/\!/ c}$, $E_{\perp c}$ $\left(E = \frac{T}{S}\cdot\frac{\ell}{\Delta\ell}\right)$ et des différents coefficients de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta a/a}{\Delta c/c}$) ainsi que celles des compressibilités linéaires et en volume.

Solution :

a) L'isotropie des propriétés élastiques dans le plan xOy se traduit par le fait que, les axes Ox et Oy jouant le même rôle, on a $S_{11} = S_{12}$ et $S_{13} = S_{23}$. Ainsi quand la contrainte $\frac{T_z}{ab} = Z_z$ s'exerce seule, on obtient : $\frac{\Delta a}{a} = e_{xx} = S_{13}Z_z = \frac{\Delta b}{b} = e_{yy} = S_{23}Z_z$, alors que, quand on exerce successivement la même contrainte $\frac{T_x}{b\cdot c} = \frac{T_y}{a\cdot c} = X_x$ normalement aux faces axc puis bxc, on obtient des déformations normales identiques $e_{xx} = S_{11}X_x = e_{yy} = S_{22}Y_y$. Le tenseur symétrique des coefficients de souplesse se réduit à : $\begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} \end{vmatrix}$ et est complètement déterminé par la connaissance de S_{11}, S_{12}, S_{13} et S_{33}.

b) Quand on soumet l'échantillon à une pression hydrostatique $-\Delta p$, la variation relative de longueur est :

$$\frac{\Delta a}{a} = -S_{11}\Delta p - S_{12}\Delta p - S_{13}\Delta p\,,$$

soit : $\beta_{\perp c} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta a}{\Delta p} = S_{11} + S_{12} + S_{13} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta b}{\Delta p}$.

On obtiendrait de même : $\beta_{//c} = -\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta p} = 2S_{13} + S_{33}$.

En outre la compressibilité en volume est telle que $\left(\frac{\Delta V}{V} = 2\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c}\right)$:

$$\beta = 2\beta_{\perp c} + \beta_{//c} = 2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}$$

c)

$$E_{//c} = \frac{1}{S_{33}} = 0,35 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2 \text{ (Pa)}, \qquad E_{\perp c} = \frac{1}{S_{11}} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2 \text{ (Pa)}$$

$$\sigma_{//c} = -\frac{\Delta a/a}{\Delta c/c} = -\frac{S_{13}}{S_{33}} = 0,27, \qquad \sigma_{\perp c} = -\frac{\Delta c/c}{\Delta a/a} = -\frac{S_{13}}{S_{11}} = 0,93$$

et $\sigma_{\perp c}(b) = -\frac{\Delta b/b}{\Delta a/a} = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = -0,13$

$$\beta_{\perp c} = 1,75 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N} \qquad \beta_{//c} = 13,1 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N} \qquad \beta_V = 16,5 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{N} .$$

- **Exercice 15 : Module de cisaillement et facteur d'anisotropie**

Soit, taillé dans un cristal cubique homogène, un barreau en forme de parallélépipède rectangle ayant pour dimensions OA = a suivant Ox, OB = b suivant Oy, OC = c suivant Oz et dont la face OABD est maintenue immobile. On exerce sur la face opposée CA′B′D′ une force tangentielle F_x dirigée suivant Ox, ce qui provoque une déformation du solide mesurée par l'angle α (petit) dont ont tourné les segments tels que OC, BB′, AA′ ou DD′ (voir fig. 13).

1°) On appelle module de cisaillement μ la quantité $\mu = \frac{1}{\alpha}\frac{F_x}{ab}$. Après avoir évalué α en fonction du déplacement Δa de la face C B′D′A′, donner l'expression de μ en fonction du coefficient de souplesse S_{44} et du coefficient de raideur C_{44}.

2°) En fait le barreau utilisé ci-dessus a été découpé dans un cube d'arête « ℓ » repéré par le trièdre Ox′y′z′ ayant l'axe Oy′ parallèle à Oy et le plan de base O′x′z′ étant confondu avec Oxy suivant la disposition représentée sur la figure 14 ci-dessous avec $c \ll a \approx \ell\sqrt{2}$.

Lorsque le cube est soumis à la force F_0 s'exerçant normalement à la face PMP′M′ l'arête O′M subit une variation $\Delta\ell$ entrainant une variation algébrique Δe de chacune des dimensions transversales.

a) Evaluer en fonction de ℓ, $\Delta\ell$ et Δe, la variation angulaire α de l'angle $\widehat{COA}$ au cours de la déformation en observant que l'angle $\widehat{COA}$ est égal à l'angle $\widehat{PIM}$. En déduire l'expression du coefficient de cisaillement μ auquel est soumis le barreau initial.

b) Expliciter en fonction des données les expressions des coefficients de souplesse S_{11} et S_{12} puis de raideur C_{11} et C_{12}. En déduire la relation d'isotropie $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$.

c) Donner l'expression de μ en fonction du module de Young E ($E = \frac{F_o}{S}\frac{\ell}{\Delta\ell}$) et du coefficient de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta e/e}{\Delta\ell/\ell}$).

Comparer μ au coefficient de Lamé μ_L qui obéit (cf. Ex. 13) à la relation $\mu_L = \frac{1}{2}\frac{E}{1+\sigma}$. Remarque.

3°) *Application numérique* :

$C_{11} = 1{,}07.10^{11}$ N/m², $C_{12} = 0{,}61.10^{11}$ N/m², $C_{44} = 0{,}2810^{11}$ N/m² (ou Pa) pour l'aluminum. Si ce cristal était isotrope quelle devrait être la valeur de C_{44}? Quel est son facteur d'anisotropie A? ($A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$).

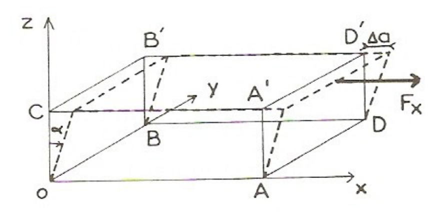
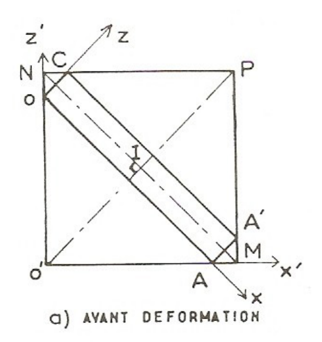


Fig. 13



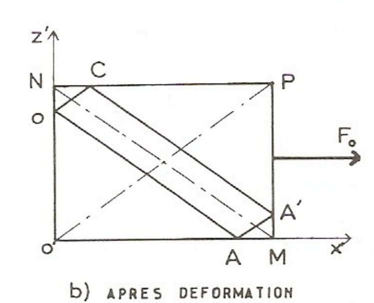


Fig. 14

Solution :

1°) Dans ce cas simple, la relation utile entre contrainte et déformation se réduit à :

$$\frac{\Delta a}{c} = e_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = S_{44}X_z \qquad \text{avec} \quad X_z = \frac{F}{a \cdot b}$$

où à la relation inverse: $X_z = C_{44} \cdot e_{xz}$.

Or comme α est petit, on obtient $\alpha = \frac{\Delta a}{c}$ et $\mu = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{F}{a \cdot b} = \frac{1}{S_{44}} = C_{44}$.

2°) On a constamment $C\hat{O}A = P\hat{I}M = \frac{P\hat{O}M}{2}$.

Avant déformation : $\text{tg}\,(P\hat{O'}M) = \frac{\ell}{\ell} = 1 \qquad P\hat{O'}M = \frac{\pi}{4}$.

Après déformation : $\text{tg}\,(P\hat{O'}M) = \frac{\ell + \Delta e}{\ell + \Delta \ell} = 1 + \frac{\Delta e}{\ell} - \frac{\Delta \ell}{\ell} = \text{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\alpha}{2}\right) = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}}$ d'où

$\alpha = \frac{\Delta \ell}{\ell} - \frac{\Delta e}{\ell}$; rapportée à la face CA'B'D' la contrainte de cisaillement est le rapport entre la projection de F_0 sur la face considérée — soit $F_o \cos\varphi$ — et l'aire de cette face soit $S' = \frac{\ell^2}{\sin\varphi}$

d'où : $\mu = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{F_o \cos\varphi \cdot \sin\varphi}{\ell^2} = \frac{F_o}{\ell^2} \cdot \frac{1}{2\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} - \frac{\Delta e}{\ell}\right)}$ car ici $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

b) Quand une seule force s'exerce normalement sur une face d'un barreau, les relations entre contrainte et déformations se réduisent — *cf.* Exercice II-13 — à :

$$e_{x'x'} = \frac{\Delta \ell}{\ell} = S_{11}\frac{F_o}{\ell^2} \quad \text{et} \quad e_{y'y'} = \frac{\Delta e}{\ell} = S_{12}\frac{F_o}{\ell^2} \quad \text{soit} \quad \mu = \frac{1}{2\,(S_{11} - S_{12})}$$

Directement ou par inversion de matrice, on obtient aussi — cf II 13 — : $C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12})$soit, en tenant compte du résultat initial, :

$$\mu = \frac{1}{2\,(S_{11} - S_{12})} = \frac{1}{S_{44}} = C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad .$$

La relation d'isotropie s'écrit indifféremment $2.C_{44} = C_{11} - C_{12}$ ou $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$ avec les notations utilisées ici en conformité avec les conventions indiquées dans le résumé de cours II 3°c et 4° (l'autre convention conduit à $C_{44} = C_{11} - C_{12}$).

c) Il suffit d'exprimer le résultat 2°a) en fonction de E et σ soit $\mu = \frac{E}{2\,(1 + \sigma)}$, ce qui identifie le module de cisaillement au coefficient de Lamé μ_L et illustre sa signification physique.

3°) Si les relations établies en 2°b) étaient satisfaites nous aurions pour l'aluminium : $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2 = 0{,}23.10^{11} N/m^2$,

d'où $$A = \frac{0,28}{0,23} = 1,21 \quad .$$

- **Exercice 16 : Vitesse des ondes élastiques dans les corps isotropes**

a) Rappeler, en fonction des coefficients de raideur, l'expression de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales le long des directions [100], [110] et [111] d'un cristal cubique ainsi que les

vitesses V_T [100] et V_T [110] des ondes transversales qui se propagent le long des axes [100] et [110] alors que le déplacement des particules s'effectue uniquement suivant Oz [001] ?

b) Comment se simplifie l'expression des vitesses quand la condition d'isotropie est satisfaite : $2.C_{44} = C_{11} - C_{12}$?

Que devient l'expression du module de compression B si, en outre, la condition de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ est satisfaite ?

Quel est alors le rapport entre la vitesse des ondes élastiques longitudinales et celle des ondes transversales ?

Solution :

a) On obtient les expressions suivantes, démontrées dans le problème II n°4 :

$$V_L[100] = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{1/2} ; \quad V_L[110] = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^{1/2}}{2\rho} ;$$

$$V_L[111] = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}\right)^{1/2} ; \quad V_{T_{1,2}}[100] = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2} = V_{T_1}[110] ;$$

D'autre part, $B = 1/\beta = (C_{11} + 2C_{12})/3$ (cf. Ex. II. 13)

b) Quand la condition d'isotropie est satisfaite, toutes les vitesses longitudinales sont égales à $V_L = (C_{11}/\rho)^{1/2}$ alors que les vitesses transversales prennent la valeur $V_T = (C_{44}/\rho)^{1/2}$. Si en outre la condition $C_{12} = C_{44}$ est satisfaite : $C_{11} = 3.C_{44} = 3.C_{12}$ et $V_L/V_T = (C_{11}/C_{44})^{1/2} = \sqrt{3}$.

On notera que les ondes transversales se propagent moins vite que les ondes longitudinales. Cela s'explique par le fait qu'à l'échelle microscopique les constantes de rappel interatomiques ß relatives à un glissement sont plus faibles que celles relatives à une compression ce qui entraîne $C_{44} < C_{11}$.

PROBLÈMES

• Problème n°1 : Cohésion du chlorure de sodium

Un cristal de chlorure de sodium est représenté par un édifice cubique régulier (fig. 15) aux sommets duquel sont alternativement situés des ions Na^+ et Cl^- de charge + q et – q. Les positions des ions sont repérées par rapport aux axes Ox, Oy, Oz parallèles aux arêtes du cube élémentaire. A l'origine O est situé un ion Na^+. La plus petite distance entre deux ions Na^+ et Cl^- est notée r.

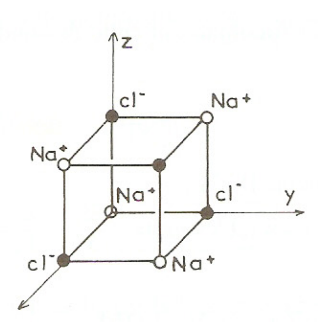


Fig. 15 : Portion de l'édifice cristallin de Na Cl.

La kilomole de Na Cl contient N molécules soit 2 N ions.

$$q = 1{,}60.10^{-19}\text{C} \qquad N = 6{,}02.10^{26}$$

1°) Pour évaluer le potentiel électrostatique V(O) créé en O par les ions du réseau, on tient compte de l'effet des ions contenus dans une sphère centrée en O, de rayon μr. On pose $\dfrac{4\pi\varepsilon_0 r V(O)}{q} = \omega$.

Calculer la valeur de ω en fonction de μ^2 pour $1 \leq \mu^2 \leq 12$. On pourra présenter les calculs sous forme de tableau et on représentera graphiquement ω en fonction de μ^2.

2°) On remarquera que la méthode précédente ne semble par permettre un calcul rapide de V(O). On utilise donc la méthode suivante (due à Evjen) qui tient compte du seul effet des ions ou fractions d'ions contenus à l'intérieur d'un cube centré en O dont les arêtes de longueur $2\mu r$ (μ entier positif) sont parallèles à Ox, Oy, ou Oz : les ions sont supposés sphériques, centrés sur leurs sites respectifs et d'électrisation uniforme.

Calculer la valeur de ω pour μ = 1 et pour μ = 2. Quelle est, avec les conventions faites, la charge totale des ions et fractions d'ions contenus dans un cube d'arête $2\mu r$ pour μ = 1 et μ = 2 ?

Pour quelles raisons physiques le calcul du paragraphe 2° vous paraît-il plus satisfaisant que celui du paragraphe 1° ?

3°) Un calcul plus complet donne : ω = – α = – 1,7476 (α : constante de Madelung). Donner l'expression de l'énergie électrostatique d'intéraction U_1 de tous les ions par kilomole. On veillera à ne pas compter deux fois l'énergie mutuelle de deux ions et on négligera les effets de bord du cristal : on écrira U_1 sous la forme : $U_1 = AN/r$.

Application numérique : calculer A.

4°) L'énergie U_1 correspond à des forces électrostatiques qui tendent à rapprocher les ions les uns des autres ; à ces forces s'opposent des forces de répulsion nécessaires au maintien de la stabilité du cristal. On admet que ces forces de répulsion s'exercent seulement entre ions Na^+ et Cl^- premiers voisins et que l'énergie mutuelle de répulsion d'un couple d'ions Na^+ et Cl^- peut se représenter par l'expression $u_2 = \lambda e^{-r/\rho}$ où λ et ρ sont des constantes.

Donner l'expression de l'énergie totale de répulsion U_2 de l'ensemble des ions (par kilomole) sous la forme $U_2 = BN\, e^{-r/\rho}$.

Exprimer B en fonction de λ.

5°) L'énergie de cohésion du cristal, U, est représentée par l'énergie totale du réseau : $U = U_1 + U_2$. Connaissant r_0 : distance entre deux ions voisins Na^+ et Cl^- à l'équilibre et β coefficient de

compressibilité du cristal, on se propose de calculer les valeurs des constantes λ et ρ à l'aide des formules suivantes :

$$P = -\,dU/dV \qquad , \qquad \frac{1}{\beta} = -\,VdP/dV$$

où P est la pression hydrostatique appliquée au cristal et V le volume d'une kilomole. Pour $r = r_0$, on admettra $P = 0$.

Expliciter la relation à partir de laquelle on peut calculer r_0/ρ en fonction de $1/\beta$ et des autres données du problème, puis une relation permettant de calculer λ.

Application numérique : $r_0 = 2{,}814.10^{-10}$ m ; $\beta = 4{,}26.10^{-11}\ (\mathrm{Nm^{-2}})^{-1}$. Calculer r_0/ρ, ρ et λ.

6°) Calculer les énergies $U_1(r_o)$, $U_2(r_o)$, $U(r_o)$ en kilocalories par mole. Comparer le dernier résultat obtenu à la valeur expérimentale :

$$U_{exp}(r_o) = 184{,}7\ \mathrm{Kcal.mole^{-1}},\ 1\ \text{kilocalorie} = 4\,180\ \mathrm{J}.$$

Enoncé inspiré du concours d'entrée à l'ENS 1969.

Solution :

1°) Le potentiel créé à l'origine par une distribution de charges ponctuelles q_i obéit à la relation :

$$V(O) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\sum_i \frac{q_i}{r_i}.$$

Or, dans Na Cl on observera que la distance r_i qui sépare un ion en M (mr, nr, pr) avec m, n, p, ent., de l'origine est telle que $r_i = (m^2 + n^2 + p^2)^{1/2} r = \mu r$ et que les ions Cl^- occupent les sites pour lesquels μ^2 est impair alors que les ions Na^+ occupent les sites pour lesquels μ^2 est pair.

Le potentiel partiel V_i créé par n_i charges identiques situées à la même distance μr de l'origine sera tel que :

$$V_i = \frac{(\pm)\,|q|\,n_i}{4\pi\varepsilon_o\mu r} \qquad \text{soit} \qquad 4\pi\varepsilon_o r V_i/|q| = (-1)^{\mu^2} n_i/\mu.$$

Par addition successive des différentes couches, on en déduit l'évolution de $\omega = 4\pi\varepsilon_o r V(0)/q$ en fonction de μ^2 et les résultats correspondants, consignés dans le tableau 1 et sur la fig.16, montrent que la convergence vers la valeur exacte $\alpha = 1{,}7476$ est très mauvaise.

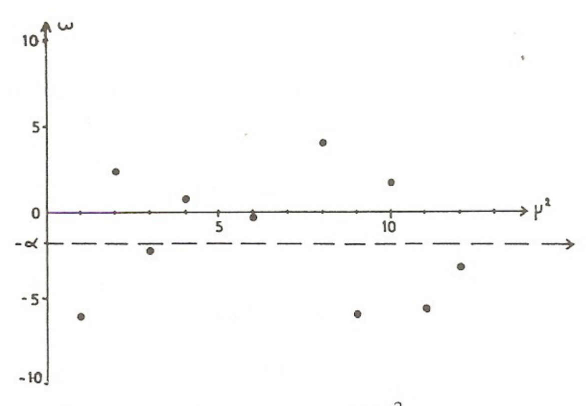


Fig. 16 : $\omega = f(\mu^2)$.

Tableau 1 : Evolution de ω en fonction de μ^2.

Voisinage	Sites (m, n, p)	ion	μ^2	n_i	$(\pm)\ n_i/\mu$	ω
1er	$100, 00\bar{1}$ etc	Cl^-	1	6	– 6	– 6
2ème	$110, 0\bar{1}1$, ...	Na^+	2	12	+8,485	2,485
3ème	$111, 1\bar{1}1$, ...	Cl^-	3	8	– 4,620	– 2,135
4ème	$200, 0\bar{2}0$, ...	Na^+	4	6	+3	0,865
5ème	$210, 1\bar{2}0$, ...	Cl^-	5	24	– 10,733	– 9,868
6ème	$2\bar{1}\bar{1}, 1\bar{2}1$,..	Na^+	6	24	+9,798	– 0,070
7ème	$220, 0\bar{2}\bar{2}$, ...	Na^+	8	12	+4,242	+4,172
8ème	221, 300, ...	Cl^-	9	30	– 10	– 5,827
9ème	310, ...	Na^+	10	24	– 7,589	1,762
10ème	311, ...,	Cl^-	11	24	–7,236	–5,474
11ème	222, ...,	Na^+	12	8	+2,309	– 3,165

2°) Le premier cube ($\mu = 1$, arête = 2r) contient :

6 moitiés d'ions Cl^- à la distance r, 12 quarts d'ions Na^+ à la distance $r\sqrt{2}$, 8 huitièmes d'ions Cl^- à la distance $r\sqrt{3}$.

La charge totale du premier cube est bien – q puisqu'il doit être neutre (si on tient compte de l'ion Na^+ placé à l'origine) et la valeur correspondante de ω est :

$$\omega_1 = -\frac{3}{1} + \frac{3}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{3}} = -1,456$$

Le volume compris entre le premier et le second cube ($\mu = 2$, arête 4r) doit avoir une charge totale nulle, il comprend :

6 moitiés	d'ions	Cl^-	à la distance	r
$12 \times 3/4$	d'ions	Na^+	à la distance	$r\sqrt{2}$
$8 \times 7/8$	d'ions	Cl^-	à la distance	$r\sqrt{3}$
$6 \times 1/2$	d'ions	Na^+	à la distance	2r
$24 \times 1/2$	d'ions	Cl^-	à la distance	$r\sqrt{5}$
$24 \times 1/2$	d'ions	Na^+	à la distance	$r\sqrt{6}$

$12 \times 1/4$	d'ions	Na^+	à la distance	$r\sqrt{8}$
$24 \times 1/4$	d'ions	Cl^-	à la distance	$3r$
$8 \times 1/8$	d'ions	Na^+	à la distance	$r\sqrt{12}$

La contribution de ce deuxième volume à ω_2 est :

$$\omega_2 - \omega_1 = -3 + \frac{9}{\sqrt{2}} - \frac{7}{\sqrt{3}} + \frac{3}{2} - \frac{12}{\sqrt{5}} \qquad + \ldots = -0{,}295$$

elle porte la valeur estimée de α (constante de Madelung) à : $-\omega_2 = +1{,}75$ — résultat très proche de la valeur exacte $-\alpha = 1{,}7476$ — .

La méthode d'Evjen permet d'obtenir une convergence plus rapide que la méthode mise en œuvre en 1°) car la charge contenue dans le 1° cube est égale à q; et les autres volumes successivement pris en compte sont neutres; la contribution du premier cube est donc prépondérante (terme polaire en 1/r) alors que les autres cubes n'apportent que des termes correctifs (le potentiel qu'ils créent en O étant sensiblement en r^{-2} : contribution dipolaire).

3°) L'énergie potentielle W_p de l'ion Na^+ en O en présence des $2N - 1$ autres ions constituant la kilomole est $W_p = q\,V(O)$.

L'énergie électrostatique d'interaction est égale à la somme des énergies mutuelles de toutes les paires d'ions, cette énergie correspond à $U_1 = 2N \cdot W_p \cdot \frac{1}{2} = N\,qV(O)$. (Le coefficient 1/2 permettant d'éviter de compter 2 fois l'énergie d'interaction entre 2 ions en M et N).

Or $\omega = -\alpha = \dfrac{4\pi\varepsilon_o rV(O)}{q}$ d'où $U_1 = -Nq\dfrac{\alpha q}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \dfrac{1}{r}$,

U_1 est de la forme $U_1 = -\dfrac{AN}{r}$ avec $A = \dfrac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o} = 40{,}26 \cdot 10^{-29} N \cdot m^2$ (ou Pa).

4°) Pour évaluer l'énergie totale de répulsion U_2, il faut, comme pour U_1, éviter d'évaluer 2 fois l'énergie de répulsion entre 2 ions donnés et tenir compte des $z = 6$ proches voisins de l'ion Na^+.

$$U_2 = \frac{2}{2}Nzu_2 = Nz\lambda e^{-r/\rho} = NBe^{-r/\rho} \text{ d'où } B = z\lambda = 6\lambda.$$

5°) A l'équilibre ($r = r_0$) l'énergie totale passe par un minimum soit $\left(\dfrac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_o} = 0$, ce qui, explicitant U, entraîne :

$$\frac{d}{dr}\left(Nz\lambda e^{-r/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{N}{r}\right) = 0$$

$$\text{d'où } z\frac{\lambda}{\rho}e^{-r_0/\rho} = \frac{A}{r_o^2} \text{ soit } zr_o^2 e^{-r_0/\rho} = \frac{\rho A}{\lambda} \quad (1).$$

D'autre part, le volume occupé par un ion étant égal à r^3, le volume occupé par une kilomole est tel que $V = 2\,Nr^3$ donc :

$$P = -\frac{dU}{dV} = -\frac{dU}{dr}\Big/\frac{dV}{dr} = \left(z\frac{\lambda^{-r/\rho}}{\rho} - \frac{A}{r^2}\right)\frac{1}{6r^2} \quad (2).$$

On vérifie bien qu'à la distance d'équilibre ($r = r_0$), la pression P est nulle et en tenant compte du résultat (1), le coefficient de compressibilité β est tel que :

$$\frac{1}{\beta} = -V\frac{dP}{dV} = -V\frac{\frac{dP}{dr}}{\frac{dV}{dr}} = \frac{A}{18r_o^4}\left(\frac{r_o}{\rho} - 2\right) \qquad (3).$$

Connaissant β, r_0 et A, il est aisé de calculer r_0/ρ à partir de (3) puis d'en déduire λ par les relations (1) ou (2).

On obtient ainsi :

$$\frac{r_o}{\rho} = \frac{18r_o^4}{A}\,\frac{1}{\beta} + 2 = 8,58, \qquad \rho = 0,328 \cdot 10^{-10}\,\text{m},$$

$$\lambda = \frac{\rho A}{zr_o^2}e^{r_o/\rho} = 1480 \cdot 10^{-19}\,\text{J} = 925\,\text{eV}.$$

On observera que la faible valeur de ρ (vis-à-vis de r_0) indique que la répulsion agit à très courte distance.

6°) A l'équilibre :
$$U_1(r_o) = -\frac{AN}{r_o} = -86,13.10^4\,\text{joule/mole} = -206\,\text{kcal/mole}$$

$$U_2(r_o) = z\lambda N e^{-r_o/\rho} = 10,04.10^4\,\text{joule/mole} = 24\,\text{kcal/mole}$$

$$U(r_o) = U_1 + U_2 = -76,08.10^4\,\text{joule/mole} = 182\,\text{kcal/mole}.$$

Ce dernier résultat, qui correspond à – 7,9 eV par « molécule », est en excellent accord avec la valeur expérimentale :

$$U_{exp}(r_0) = 184,7\,\text{kcal/mole}.$$

• Problème n°2 : Cohésion et constantes élastiques de Cs Cl

L'édifice cristallin de Cs Cl est représenté sur la figure 1a du chapitre 1.

a) Evaluer par la méthode d'Evjen la constante de Madelung, α, de ce cristal en considérant les charges et fractions de charges contenues dans un cube d'arête 2a et centré sur un ion Cs^+ avec a : arête de la maille élémentaire.

Comparer le résultat obtenu avec la valeur exacte $\alpha = 1,7627$ et expliquer qualitativement l'écart observé.

b) Exprimer en fonction de α et de la distance entre premiers voisins r_0, l'énergie potentielle d'interaction U_p des 2N ions d'une kilomole et évaluer numériquement (en eV) cette énergie rapportée à une « molécule » avec $r_0 = 3,57$ Å.

c) L'énergie de répulsion u_r entre 2 premiers voisins peut être représentée par l'expression $u_r = \lambda e^{-r/\rho}$.

Donner l'expression de l'énergie de répulsion U_r pour l'ensemble des 2 N ions puis l'expression de l'énergie (de cohésion) totale $U = U_p + U_r$.

d) La constante de Madelung peut être calculée, l'énergie de cohésion et r_0 sont accessibles à l'expérience : à l'aide de la relation précédente et d'une expression qui s'en déduit et qui traduit l'équilibre du cristal, établir une relation permettant d'évaluer le paramètre « ρ ».

Application numérique : $U(r_0) = -155{,}1$ kcal/mole, calculer ρ.

e) Etablir l'expression littérale puis la valeur numérique du module de compression B à l'équilibre. B obéit à la relation :

$B = \frac{1}{\beta} = -V\frac{dP}{dV}$, dans laquelle P est la pression hydrostatique ($P = -\frac{dU}{dV}$) et V le volume d'une kilomole.

f) Comparer le résultat numérique obtenu pour B à celui que l'on peut déduire des valeurs expérimentales des constantes élastiques. Evaluer de même la vitesse des ondes longitudinales le long des axes [100], [110], et [111].

On donne en 10^{10}Pa :

$C_{11} = 6{,}64$, $C_{12} = 0{,}98$, $C_{44} = 0{,}80$; on déterminera la masse volumique « d » de Cs Cl à l'aide de la classification périodique.

(ε_o, e)

Solution :

a) Méthode d'Evjen

On considère le cube centré sur l'ion Cs^+ en 0 et d'arête 2a (a représente l'arête de la maille élémentaire) on a donc la relation $r_o = \frac{a\sqrt{3}}{2}$.

Le cube comprend :

8 ions Cl^- à la distance r_0, 6/2 ions Cs^+ à la distance a, 12/4 ions Cs^+ à la distance $a\sqrt{2}$, 8/8 ions Cs^+ à la distance $2r_0$ ou $a\sqrt{3}$.

La charge totale (l'ion central inclus) de ce cube est bien nulle et sa contribution au potentiel en O est telle que :

$$V(O) = -\frac{q}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(8 - \frac{3\sqrt{3}}{2} - \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2}\right),$$

soit α (Evjen) = 3,065. Cette valeur est assez éloignée de la valeur exacte — α = 1,7626 — et la méthode d'Evjen appliquée aux édifices du type Cs Cl converge moins vite que quand elle est appliquée aux édifices du type Cl Na (voir problème précédent) car les dipôles élémentaires constitués de charges fractionnaires (+ q/n et – q/n) sont distribués dans Na Cl de façon alternative dans les plans perpendiculaires à Ox, Oy, Oz alors qu'ils constituent dans Cs Cl des doubles couches dipôlaires entre deux plans consécutifs : un résultat plus satisfaisant serait obtenu en utilisant la méthode d'Ewald (cf [15a] p 562).

b) L'énergie potentielle d'un ion Cs^+ en présence des autres est :

$$\omega_p = \frac{-q^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{\alpha}{r}$$

Pour 2N ions on obtient $W_p = \frac{1}{2}2N \cdot \omega_p$ soit $U_p = -\frac{Nq^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{\alpha}{r}$.

Ramenée à une molécule, cela correspond à :

$$\omega_p = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{\alpha}{r_o} = -11,4 \cdot 10^{-19}\text{J} \text{ . soit } -7{,}12 \text{ eV.}$$

c) L'énergie mutuelle de répulsion ω_r de l'ion Cs^+ avec ses 8 proches voisins est $\omega_r = 8u_r = 8\lambda\, e^{-r/\rho}$ soit $U_r = \frac{1}{2}2N\omega_r = 8N\lambda\, e^{-r/\rho}$.

L'énergie totale sera, pour une kilomole, :$U = U_p + U_r = N\left(8\lambda e^{-r/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o}\frac{\alpha}{r}\right)$.

d) A l'équilibre :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_o} = 0 = -\frac{8\lambda}{\rho}e^{-r_o/\rho} + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2}\alpha \quad (1) \qquad \text{et} \qquad \frac{U}{N} = 8\lambda e^{-r_o/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\alpha \quad (2).$$

De (1), on tire $8\lambda e^{-r_o/\rho} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\alpha \cdot \frac{\rho}{r_o}$, ce résultat porté dans (2) donne $\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\alpha\left(\frac{\rho}{r_o} - 1\right) = \frac{U}{N}$

soit, numériquement : $\frac{\rho}{r_o} - 1 = -0,945$, $\frac{r_o}{\rho} \approx 18$ et $\rho = 0,198$ Å.

e) $B = V\frac{d^2U}{dV^2}$ avec $\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr}\Big/\frac{dV}{dr}$ et $V = Na^3 = \frac{8r^3}{3\sqrt{3}}N$,

d'où $B = V\frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{dr}\frac{d^2r}{dV^2} = V\frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2$ car, à l'équilibre, le deuxième terme de la somme est nul.

$$B = \frac{q^2\alpha}{8\sqrt{3} \cdot 4\pi\varepsilon_o r_o^4}\left(\frac{r_o}{\rho} - 2\right) \text{ soit numériquement } B = 0{,}292.10^{11}\text{N/m}^2 \text{ (Pa).}$$

f) En fonction des constantes élastiques, l'expression de B est la suivante : $B = (1/3)\ (C_{11} + 2C_{12})$ (cf. ex. 13) = $0{,}283.10^{11}$N/m^2.

L'accord avec le résultat précédent est satisfaisant mais il n'a été obtenu qu'au prix d'une assez grande précision dans les évaluations numériques antérieures et, en particulier, dans l'évaluation du rapport r_o/ρ .

La masse volumique de Cs Cl est telle que $d = \frac{m_{Cl} + m_{Cs}}{a^3} = 4.10^3$kg/m^3, d'où la vitesse des ondes élastiques le long des axes principaux :

$$V_L[100] = \left(\frac{C_{11}}{d}\right)^{1/2} = 4074\text{m/s},$$

$$V_L[110] = \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2d}\right)^{1/2} = 3290\text{m/s}$$

$$V_L[111] = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3d}\right)^{1/2} = 3120\text{m/s}.$$

(... Pb III. 3)

• Problème n°3 : Interaction de Van der Waals-London. Energie de cohésion des cristaux de gaz rares

De façon classique, on peut rendre compte de l'énergie de cohésion des cristaux de gaz rares en considérant schématiquement que, ces atomes étant polarisables, leur attraction réciproque est analogue à celle qui existe entre dipôles électrostatiques; dans la première question nous développons le calcul de cette énergie d'interaction.

1°) Calcul de l'énergie d'interaction de 2 dipôles électrostatiques :

a) Un dipôle électrique de moment dipolaire $\vec{p}$ est placé en O :

• Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel V et du champ électrique $\vec{E}$ créés par un tel dipôle au point M ($\overrightarrow{OM} = \vec{r}$; $\vec{p}, \vec{r} = \theta$).

• Quelle est l'énergie potentielle de ce dipôle quand il est placé dans le champ électrique extérieur $\vec{E_o}$? Quel couple $\vec{C}$ exerce ce champ sur le dipôle?

b) Deux dipôles électriques sont placés en O et en A (OA = r), leurs moments dipolaires $\vec{p}$ et $\vec{p}'$ sont situés dans le même plan et on appelle θ et θ' les angles que font $\vec{p}$ et $\vec{p}'$ avec l'axe OA— voir fig.17 — .

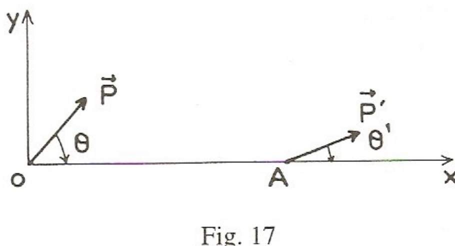


Fig. 17

Montrer que l'énergie potentielle des deux dipôles est :

$$U_p = -\frac{p \cdot p'}{4\pi\varepsilon_o r^3}\,[2\cos\theta \cdot \cos\theta' - \sin\theta \cdot \sin\theta'] \ .$$

Déterminer le couple C′ exercé par $\vec{p}$ sur $\vec{p}'$ puis le couple C exercé par $\vec{p}'$ sur $\vec{p}$. Trouver les positions d'équilibre stable, les dipôles étant supposés mobiles autour des points O et A dans le plan yOx.

c) En fait le dipôle $\vec{p}'$ est induit par le champ électrique $\overrightarrow{E_A}$ créé en A par le dipôle $\vec{p}$ soit $\vec{p}' = \varepsilon_o \alpha \overrightarrow{E_A}$ (α : polarisabilité du dipôle $\vec{p}'$). Montrer que l'énergie potentielle des 2 dipôles peut se mettre sous la forme $U_p = -D/r^6$ et expliciter D quand les dipôles sont tous les deux parallèles et de même sens que l'axe Ox (θ, $\theta' = 0$). Quelle est la valeur numérique de D quand $\alpha =$

$30{,}9.10^{-30}m^{-3}$ (polarisabilité d'un atome de krypton) et que $\vec{p}$ correspond au moment dipolaire du couple formé par un ion et un électron distants de 1Å ?

2°) Energie de cohésion des cristaux de gaz rares.

On suppose désormais que dans les cristaux de gaz rares les atomes se comportent électriquement comme les dipôles électriques précédents et on conserve donc pour la suite la valeur littérale et numérique établie à la question 1°c.

a) En négligeant leur énergie cinétique, donner l'expression de l'énergie totale d'une paire d'atomes en tenant compte du fait que leur énergie de répulsion mutuelle (dûe au recouvrement des orbitales électroniques) est de forme B/r^{12}.

b) Sachant que les gaz rares cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées et en ne prenant en compte que les interactions réciproques entre un atome donné et les atomes distants de r_0 (qui sont ses plus proches voisins) donner l'expression de l'énergie totale (au zéro degré absolu et sous pression nulle) des $\mathcal{N}$ atomes d'une mole de gaz rare en fonction de B, D et r_0.

Expliciter numériquement B avec $r_0 = 4$ Å (à l'équilibre). En déduire la valeur numérique (exprimée en eV/ atome) de l'énergie de cohésion U_T du cristal.

c) En fait, les atomes vibrent même à 0°K et l'énergie de vibration du point zéro est égale à $Uc = \frac{9}{8}k_B \cdot \theta_D$ par atome — Voir exercice III. 20 — Quelle erreur relative commet-on sur U_T en négligeant ce phénomène avec $\theta_D \approx 70$ °K ?

d) En négligeant toujours la vibration résiduelle des atomes à 0°K, donner, en fonction de D et r_0, l'expression littérale du module de compression $\frac{1}{\beta}$ défini par l'expression $\frac{1}{\beta} = -V\frac{dP}{dV}$ (une variation de pression dP entraîne une variation de volume dV).

Quelle est la valeur numérique correspondante ?

(e, k_B, ε_o)

Solution :

1° a) • $V(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{r^3}$, $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\cdot V$ soit en coordonnées polaires (r et θ) :

$$E_r = \frac{2}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{p\cos\theta}{r^3} \text{ et } E_\theta = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{p\sin\theta}{r^3}.$$

$$\bullet\ U_p = -\vec{p}\cdot\vec{E} \text{ et } \vec{C} = \vec{p}\wedge\vec{E}.$$

b) En explicitant $U_p = -\vec{p}'\cdot\overrightarrow{E_A} = -(p'_r\cdot E_r + p'_\theta\cdot E_\theta)$, on obtient

$$U_p = -\frac{pp'}{4\pi\varepsilon_o r^3}[2\cos\theta.\cos\theta' - \sin\theta.\sin\theta'].$$

C et C′ sont perpendiculaires au plan contenant les 2 dipôles :

$$C' = -\frac{\partial U_p}{\partial\theta'} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\cdot\frac{pp'}{r^3}(2\cos\theta.\sin\theta' + \sin\theta.\cos\theta'),$$

$$C = -\frac{\partial U_p}{\partial \theta} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{pp'}{r^3} (2\sin\theta.\cos\theta' + \cos\theta.\sin\theta')$$

Les positions d'équilibre correspondent à $C = 0$ et $C' = 0$, elles sont équivalentes à $C + C' = 0$ et $C - C' = 0$ c'est-à-dire à :

$$\sin(\theta + \theta') = 0 \text{ et } \sin(\theta - \theta') = 0 \text{ simultanément.}$$

Les équilibres seront stables (S) si U_p est négatif d'où le tableau ci-dessous.

θ' \ θ	0	π	$-\frac{\pi}{2}$	$+\frac{\pi}{2}$
0	S	I		
π	I	S		
$-\frac{\pi}{2}$			I	S
$+\frac{\pi}{2}$			S	I

c) Dans l'hypothèse où $\theta = \theta' = 0$ et avec $\vec{p}' = \varepsilon_o \alpha \vec{E}_A$:

$$E_A = \frac{2}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{p}{r^3}$$

et
$$U_p = -\frac{2pp'}{4\pi\varepsilon_o r^3} = \frac{4\alpha p^2}{(4\pi)^2 \varepsilon_o r^6} = -\frac{D}{r^6} \text{ avec } D = \frac{p^2\alpha}{4\pi^2\varepsilon_o}.$$

A. N. : $p = 1{,}6.10^{-29}$C.m ; $D = 2{,}26.10^{-77}$J.m^{-6} = 142 eV Å^{-6}.

2°) a) $U_T(\text{paire}) = -D/r^6 + B/r^{12}$.

b) Dans l'édifice cubique à faces centrées chaque atome a 12 premiers voisins en position équivalente. L'énergie évaluée jusqu'ici étant une énergie mutuelle, il faut éviter de la compter 2 fois dans la sommation sur les $\mathcal{N}$ atomes d'une mole d'où :

$$U_T(\mathcal{N}) = \frac{\mathcal{N}}{2} \cdot 12 \ (U \text{ paire}) = 6\mathcal{N}\left(-\frac{D}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}\right);$$

à l'équilibre $\left(\frac{\partial U_r}{\partial r}\right)_{r = r_o} = 0$, soit $B = \frac{D}{2} r_o^6 = 4{,}6.\ 10^{-14}$ joule.Å^{12}.

L'énergie de cohésion U_T par atome est donc telle que :

$$U_T = 6\left(-\frac{D}{r_o^6} + \frac{B}{r_o^{12}}\right) = -\frac{3D}{r_o^6} = -1{,}64 \cdot 10^{-20} \text{joule/at} \approx -0{,}1\text{eV/at}.$$

c) En fait l'énergie de cohésion devrait aussi prendre en compte l'énergie de vibration U_C des atomes (1/2 quantum) à 0°K soit :

$$U_C = \frac{9}{8}k_B\theta_D = 6{,}7.10^{-3}\ \text{eV/at.}$$

et U_T (corrigée) = -0,093 eV/ at; l'erreur commise en négligeant U_C est de l'ordre de 7%.

d) A 0°K l'entropie est constante :

$$dU = -p\ dV \text{ et } \frac{1}{\beta} = \frac{Vd^2U}{dV^2}.$$

En explicitant le volume V occupé par un atome ($V = r_o^3/\sqrt{2}$) et en tenant compte de ce que $(\partial U/\partial r)_{r=r_o} = 0$ à l'équilibre, on obtient :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{r_o^3}{\sqrt{3}}\cdot\frac{d^2U}{dr^2}\cdot\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 = \frac{4\cdot D\sqrt{2}}{r_o^9} = 4,8\cdot 10^8 \text{N/m}^2 \text{ (ou Pa).}$$

On observera que B est, pour les cristaux de gaz rares, plus faible deux ordres de grandeur que pour les halogénures alcalins (Problème n°1) et de trois ordres de grandeur que pour le diamant (voir problème n°4).

• Problème n°4 : Vitesse de propagation des ondes élastiques dans les cristaux cubiques. Application à l'aluminium et au diamant

Dans un cristal cubique homogène indéfini de densité volumique ρ, on considère un cube élémentaire Δx.Δy.Δz. Parallèlement à l'axe Ox, on exerce sur les faces Δy.Δz les contraintes normales $-X_x$ (face d'abscisse x) et $X_{x+\Delta x}$ (face d'abscisse x + Δx) ainsi que les contraintes de cisaillement : .α) $-X_z$ et $X_{z+\Delta z}$ qui sont appliquées tangentiellement aux 2 faces Δx.Δy de côte respective z et z + Δz et . β) X_y et $X_{y+\Delta y}$ qui sont appliquées aux 2 faces Δx.Δz respectivement en y et y + Δy.

a) Quelle équation différentielle relie le déplacement u_x du cube élémentaire dans la direction Ox aux contraintes appliquées dans cette même direction ?

En déduire par symétrie les équations différentielles analogues qui relient les déplacements u_y (puis u_z) du cube élémentaire dans les directions y (puis z) aux contraintes qui s'exercent dans ces mêmes directions.

b) Que deviennent ces équations quand on tient compte des relations qui, loi de Hooke, associent les contraintes aux déformations par l'intermédiaire des coefficients de raideur C_{ij} ?

c) On cherche des solutions de la forme (ondes planes) :

$\vec{u} = \vec{u}_o \exp.i(\omega t - \vec{K}\vec{r})$ avec $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$, $\vec{K} = (K_x, K_y, K_z)$ et $\vec{r} = (x, y, z)$; montrer que les équations du mouvement se réduisent à 3 relations linéaires et homogènes en u_x, u_y et u_z.

d) En déduire l'expression de la vitesse (V = ω/K) des ondes longitudinales qui se propagent le long des axes [100], [110] et [111] soit V_L [100], V_L [110], V_L [111]. Quel rapport existe entre ces différentes vitesses quand la condition d'isotropie $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ est satisfaite ?

e) Quelles sont les vitesses V_T [100] et V_T [110] des ondes transversales qui se propagent le long des axes [100] et [110] alors que le déplacement des particules s'effectue uniquement suivant Oz [001] ?

f) Evaluer numériquement ces différentes vitesses dans les monocristaux d'aluminium et de diamant.

On donne Al : $C_{11} = 1,07$; $C_{12} = 0,61$; $C_{44} = 0,28$

C(diamant) $C_{11} = 9,2$; $C_{12} = 3,9$; $C_{44} = 4,3$ ... unité 10^{11}Pa (ou N/m^2)

$$\rho\ (\text{Al}) = 2{,}73\ \text{g/cm}^3\ ,\ \rho\ (\text{diamant}) = 3{,}5\ \text{g/cm}^3\ .$$

Solution :

a) Dans la direction Ox la contrainte normale aux faces $\Delta y.\Delta z$ pour résultante $- X_x + [(X_x + (\partial X_x/\partial x)\Delta x)] = (\partial X_x/\partial x).\ \Delta x$ et la force correspondante est $(\partial X_x/\partial x)\ \Delta x.\Delta y.\Delta z$. En tenant compte des développements limités des contraintes tangentielles et après simplification par l'élément de volume $\Delta x.\Delta y.\Delta z$, l'équation fondamentale de la dynamique dans la direction Ox s'écrit :

$$\rho\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}\ .$$

On obtiendrait de même :

$$\rho\frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}$$

et

$$\rho\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\ .$$

b) Les différentes composantes X_x, X_y, etc. sont reliées aux déformations $e_{xx} = \partial u_x/\partial x$, $e_{xy} = \partial u_x/\partial y + \partial u_y/\partial x$ par la matrice des C_{ij} qui, dans un cristal cubique, se réduit à :

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_x	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

D'où, après substitution :

$$\rho\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11}\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right) + (C_{12} + C_{44})\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x\partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x\partial z}\right)$$

et les 2 autres relations qui s'en déduisent par permutation circulaire des coordonnées x, y et z.

c) Pour u_x, par exemple, la solution proposée prend la forme $u_x = u_{x_0}$ exp.i[ωt - ($K_x x + K_y y + K_z z$)]; en introduisant ce type de solution dans les équations b) on obtient :

$$\rho\omega^2 u_x = [C_{11}K_x^2 + C_{44}(K_y^2 + K_z^2)]\,u_x + (C_{12} + C_{44})\,K_xK_yu_y + (C_{12} + C_{44})\,K_xK_zu_z$$

et par permutation circulaire des coordonnées les 2 autres relations analogues qui conduisent à :

$$\begin{bmatrix} C_{11}K_x^2 + C_{44}(K_y^2 + K_z^2) - \rho\omega^2, & (C_{12} + C_{44})\,K_xK_y, & (C_{12} + C_{44})\,K_xK_z \\ (C_{12} + C_{44})\,K_yK_x, & C_{11}K_y^2 + C_{44}(K_x^2 + K_z^2) - \rho\omega^2, & (C_{11} + C_{44})\,K_zK_y \\ (C_{12} + C_{44})\,K_xK_z, & (C_{12} + C_{44})\,K_yK_z, & C_{11}K_z^2 + C_{44}(K_x^2 + K_y^2) - \rho\omega^2 \end{bmatrix} =$$

d) Ondes longitudinales

Direction [100] : $u = u_x$; $u_y, u_z = 0$, $K = K_x$, $K_y = K_z = 0$;

$$V_L\,[100] = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}\ .$$

Direction [110] : $u_x = u_y$; $u_z = 0$; $K_x = K_y = \frac{K}{\sqrt{2}}$, $K_z = 0$.

$$V_L\,[110] = \left[\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}\right]^{\frac{1}{2}}\ .$$

Direction [111] : $u_x = u_y = u_z$. $K_x = K_y = K_z = \frac{K}{\sqrt{3}}$

$$V_L\,[111] = \left[\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}\right]^{\frac{1}{2}}\ .$$

Quand la condition d'isotropie $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ est satisfaite -cf. Ex. II-14, 15 et 16- on vérifie bien que les trois vitesses sont égales $V_L\ [100] = V_L\ [110] = V_L\ [111] = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$.

e) Si le déplacement s'effectue uniquement suivant u_z, nous aurons $u_x = u_y = 0$.

Direction [100] : $K_x = K$, $K_y = K_z = 0$. $V_T\,[100] = (C_{44}/\rho)^{1/2}$.

Direction [110] : $K_x = K_y = \frac{K}{\sqrt{2}}$, $K_z = 0$. $V_T\,[100] = (C_{44}/\rho)^{1/2}$.

Si outre l'isotropie, la condition de Cauchy ($C_{12} = C_{44}$) est satisfaite, $V_L = \sqrt{3}\,V_T$ car $C_{11} = 3C_{44}$.

f) *Application numérique*

Aluminium : V_L [100] = 6.300m/sec. ; V_L [110] = 6.400m/sec. ;

V_L [111] = 6.450m/sec. ;

V_T [100] = V_T [110] = 3.200m/sec. ;

Diamant : V_L [100] = 16.200m/s; V_L [110] = 17.600m/s; V_L [111] = 18.000m/s

V_T [100] = V_T [110] = 11.000m/s ($\bar{u}$ // [001]).

Aucun des deux cristaux ne satisfait à la relation d'isotropie :

A(A1) = 1,21 —voir Ex. n°15— et A(diamant) = 1,62.

Il faut surtout noter les vitesses de propagation exceptionnellement élevées dans le diamant. Elles sont la conséquence des valeurs numériques prises par ses C_{ij} et qui traduisent l'existence de forces de rappel interatomiques très puissantes et conduisent à des valeurs de β^{-1} de l'ordre de 5.10^{11}Pa.

A l'inverse les métaux alcalins ont des C_{ij} de deux ordres de grandeur plus faibles que ceux du diamant ce qui conduit à des vitesses de propagation situées dans la partie basse de la fourchette fixant l'ordre de grandeur de ces vitesses dans la plupart des solides, et ceci malgré des densités, ρ, faibles (voir Pb II. 2).

Remarque :

Les calculs effectués dans le présent exercice supposent que la matière est homogène, ils ne sont donc valables que quand la longeur des vibrations est grande devant les distances interatomiques : les vitesses ainsi déterminées fournissent les pentes des tangentes à l'origine des courbes de dispersion de phonons dont l'étude détaillée est faite dans les exercices du chapitre III.

• Problème n° 5 : Déformations liées à l'hétéro-épitaxie des semiconducteurs

Le réseau de Bravais de GaAs ainsi que celui de AlAs est cubique à faces centrées de type blende (*cf.* Ex. I. 1). Le paramètre de la maille de GaAs « a_s » est légèrement inférieur à celui de AlAs, a°, mais cet écart est suffisamment faible pour qu'il soit possible de faire croître des couches monocristallines de AlAs sur un substrat de GaAs (hétéro-épitaxie). La croissance de AlAs s'effectuera sur une face (001) de GaAs et à l'interface, la maille de AlAs (face 001) s'adaptera à celle du substrat de telle manière qu'elle subira deux déformations dans le plan des couches (e_1 et e_2) et une troisième déformation, e_3 , dans la direction perpendiculaire au plan des couches. L'objectif consiste à évaluer le paramètre de maille de AlAs dans cette dernière direction $a^{\perp}$ en supposant une adaptation parfaite des 2 réseaux à l'interface (001), une croissance de AlAs en plans parallèles à cette interface et l'absence de cisaillement.

1°) Donner l'expression des déformations e_1, e_2, e_3 en fonction de a°, a_s et $a_{\perp}$.

2°) La surface de la couche étant libre et les cristaux étant cubiques, établir une relation entre e_1, e_2, e_3 et les coefficients de rigidité C_{11} et C_{12} de GaAs. En déduire l'expression recherchée donnant $a^{\perp}$ en fonction de a°, a_s, C_{11} et C_{12} ainsi que l'expression précisant l'écart $a^{\perp} - a_s$.

3°) *Application numérique* : $a_s = 5{,}6528$ Å; $a^o = 5{,}6612$ Å; $C_{11} = 11{,}88\ 10^{10}$ Pa; $C_{12} = 5{,}38.\ 10^{10}$ Pa - Evaluer $a_{\perp}$ et son écart par rapport à « a_s ».

Solution :

1°) L'adaptation du réseau de AlAs à celui de GaAs à l'interface impose $e_1 = e_2 = \dfrac{(a_s - a_o)}{a^o}$. En outre (définition) $e_3 = \dfrac{(a^{\perp} - a^o)}{a^o}$.

2°) Dans les cristaux cubiques les relations entre contraintes et déformations ne font intervenir que 3 coefficients de rigidité C_{11}, C_{12} et C_{44} (voir problème n°4). La surface de la couche épitaxiée étant libre, on a $Z_z = 0$ d'où :

$$2C_{12}e_1 + C_{11}e_3 = 0 \quad ; \quad e_3 = -\left(\frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)e_1 \quad \text{soit}$$

$$\frac{a^{\perp} - a^o}{a^o} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\frac{(a_s - a^o)}{a^o} \quad \text{et} \quad a^{\perp} - a_s = \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)(a^o - a_s)$$

3°) $$e_1 = e_2 = -15.\ 10^{-4} \quad ; \quad e_3 \cong 14 \cdot 10^{-4} \quad ;$$

$$a^{\perp} - a_s = 0{,}016 \text{ Å}; \quad \frac{(a^{\perp} - a_s)}{a_s} \cong 28 \cdot 10^{-4} \quad .$$

Le réseau épitaxié de AlAs est contraint dans le plan (001) des couches, il se dilate dans la direction perpendiculaire. En toute rigueur, la couche épitaxiée n'est plus cubique mais quadratique.

C'est la relaxation de surface décrite dans le problème I n°3. I.

Malgré les contraintes associées à ces déformations (contraintes aisément calculables), il est possible de faire croître des couches épaisses monocristallines de AlAs sur GaAs ($t \geq 1$ µm) (et a fortiori des couches de composés ternaires Al_xGa_{1-x} As qui subiront des déformations d'autant plus faibles que x sera voisin de 0 : $0 \leq x \leq 1$). Par contre quand le désaccord de maille est plus grand, les contraintes se relaxent sous forme de dislocations et l'épitaxie n'est pas réalisable.

QUESTIONS

Q1 : Pourquoi le réseau de NaCl est cfc alors que celui de Cs Cl est cubique simple ?

Q2 : Les paramètres de Lennard-Jones d'un certain cristal de gaz rare, cfc, sont $\sigma = 3{,}4$ Å et $\varepsilon = 10{,}4$ meV. En déduire immédiatement son énergie de cohésion et son paramètre de maille a.

Q3 : Pourquoi l'énergie de cohésion de MgO est plus de 4 fois supérieure à celle de Na Cl ?

Q4 : On plonge dans l'eau un cristal de Na Cl de forme cubique. Pourquoi sa dissolution commence par les sommets du cube ?

Q5 : Qu'est ce que la physisorption ? Et la chimisorption ?

Q6 : Pourquoi au voisinage d'une surface, un atome dans le vide est plus attirée par celle-ci si elle est conductrice que si elle est isolante ?

Q7 : Pourquoi dans un cristal cubique ou isotrope, le coefficient C_{44} est très inférieur au coefficient C_{11}. Quelle incidence cette remarque a-t-elle sur la vitesse de propagation des ondes élastiques transversales par rapport à celle des ondes longitudinales (avec $\bar{k}$ // [100] pour le cristal cubique) ?

Q8 : Pourquoi le cofficient de Poisson σ devrait être égal à 0,5 s'il n'y avait pas de changement de volume lors d'une traction ?

Q9 : Donner l'ordre de grandeur du module d'Young, E, des solides.

Q10 : La compressibilité de Na Cl est de l'ordre de 4. $10^{11}\,\mathrm{Pa}^{-1}$, quel est l'ordre de grandeur de son module d'Young. Partant de la pression atmosphérique, on introduit ce cristal dans une enceinte ultra-vide : quelle est sa variation relative de volume ?

Q11 : Dans les cristaux ioniques, pourquoi la constante de Madelung doit-elle être supérieure à l'unité ?

- **Réponses en fin d'ouvrage.**

CHAPITRE 3

Vibrations et chaleur spécifique du réseau

RÉSUMÉ DE COURS

1. Vibrations d'une rangée d'atomes indentiques

Soit une rangée d'atomes identiques, équidistants, de masse M repérés par les indices $n-1$, n, $n+1$... et dont les écarts par rapport à la position d'équilibre sont représentés par u_{n-1}, u_n, u_{n+1}... La force de rappel qu'exercent sur l'atome n les autres atomes de la rangée prend, dans l'approximation de Hooke, la forme : $F = \sum_{j \neq 0} \beta_j (u_{n+j} - u_n)$. Si on se limite aux actions entre premiers voisins ($j = \pm 1$) et si on cherche des solutions en forme d'ondes sinusoïdales $u_n = A \exp i(\omega t - kx)$ satisfaisant à l'équation du mouvement $M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$, on obtient la relation de dispersion $\omega = 2(\beta/M)^{1/2} \sin(|k|\, a/2)$. La position instantanée des atomes peut être représentée par des valeurs multiples du vecteur d'onde $\vec{k}$ qui se déduisent les unes des autres par une translation de vecteur $\vec{G}$, aussi se limite-t-on la représentation de la courbe de dispersion aux vecteurs k inclus dans la première zone de Brillouin, soit $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ à une dimension.

On remarquera en outre, que la vitesse de groupe d'un ébranlement $v_g = \dfrac{\partial \omega}{\partial k}$ s'identifie, aux grandes longueurs d'onde, à la vitesse de propagation des ondes élastiques le long d'une corde continue (cf. Résumé de cours : II § 5a) : $v_s = \sqrt{\dfrac{c}{\rho}} = \sqrt{\dfrac{\beta a^2}{M}} = v_{g\,(k \to 0)}$.

L'influence des atomes voisins autres que les plus proches est étudiée dans les Ex. 3 à 7.

2. Conditions aux limites

Deux types de conditions aux limites sont utilisées :

a) Conditions aux limites fixes : $u_0 = 0$, $u_N = 0$.

Comme pour une corde homogène les conditions $u = 0$ pour $x = 0$ et pour $x = Na = L$ entraînent que l'onde résultante est stationnaire : $u = 2A \sin kx \,.\, \sin \omega t$ et $k = n\pi/L = n\pi/Na$ dans laquelle « n » est un nombre entier positif. Pour la corde homogène on retrouve : $\lambda = 2\,(L/n)$; pour la rangée formée d'éléments discrets, il y a N-1 valeurs permises pour k qui sont équidistantes de π/Na et dont le nombre est donc sensiblement égal au nombre de particules susceptibles de se mouvoir.

b) Conditions cycliques C.L.P. (ou de Born, von Karman) : $u_n = u_{N+n}$, les ondes correspondantes sont progressives, le pas de variation de k a doublé mais les valeurs négatives de k sont permises et le nombre total de modes (correspondant à un vecteur d'onde inclus dans la première zone de

Brillouin) est égal au nombre d'atomes susceptibles de se mouvoir indépendamment — comme ci-dessus — soit : $u = A \exp ikx$ avec $k = n2\pi/L$ et $n \gtreqless 0$.

3. Généralisation à 3 dimensions

Dans le cas général, nous avons déjà signalé (c.f. : Résumé de cours II B § 5b et Landau et Lifchitz : Théorie de l'élasticité p. 139 Ed. MIR) que pour chaque vecteur d'onde donné $\vec{k}$, il existait 3 ondes dont les vecteurs déplacement $\vec{u}$ étaient orthogonaux entre eux mais que ces ondes n'étaient pas toujours transversales ou longitudinales. Pour simplifier l'étude nous nous limiterons aux cas particuliers pour lesquels le mouvement spatial des atomes pourra être décrit par 2 ondes transversales $\vec{u} \perp \vec{k}$ et 1 onde longitudinale, $\vec{u}\ //\ \vec{k}$.

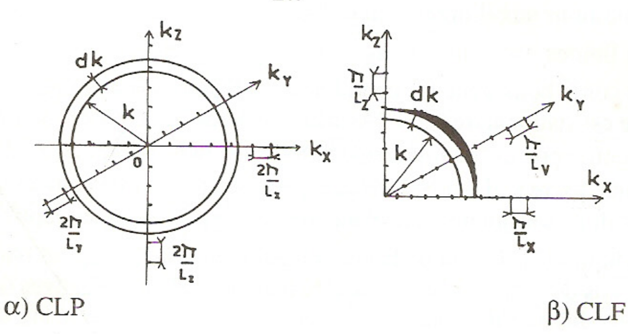
En fonction de la polarisation, les courbes de dispersion seront en général différentes mais elles tendent vers zéro quand $\vec{k}$ tend vers zéro avec une pente correspondant à la vitesse des ondes élastiques de même nature se propageant dans le cristal supposé homogène — ce qui justifie l'appelation de branches acoustiques (TA, LA) —.

Pour les conditions aux limites, on peut soit considérer un échantillon parallélépipèdique ($L_x.L_y.L_z = V$) et appliquer les conditions aux limites fixes sur ses parois, soit appliquer les conditions cycliques de Born - von Karman : $u(x, y, z) = u(x + L_x, y, z) = u(x, y + L_y, z) = \ldots$, à un échantillon indéfini.

Dans le premier cas, C.L.F., les ondes sont stationnaires : $u = A \sin k_x x . \sin k_y y . \sin k_z z.$, les composantes k_x, k_y, k_z du vecteur d'onde, toutes positives, varient de façon discrète avec un pas de variation de π/L_x, π/L_y, π/L_z soit $k_x = n_x(\pi/L_x)$, $k_y = n_y(\pi/L_y)$, $k_z = n_z(\pi/L_z)$ et $n_x, n_y, n_z > 0$.

Dans le deuxième cas, C.L.P., les ondes sont progressives : $u = A \exp i(k_x x + k_y y + k_z z)$ avec des composantes k_x, k_y, k_z positives, négatives (ou éventuellement nulles pour une ou deux d'entre elles).

A l'exception d'objets ayant une ou plusieurs dimensions très réduites comme des lames à faces parallèles minces avec L = qq « a » (et ces cas seront traités dans le chapitre IV : électrons libres, où les phénomènes correspondants sont plus lisibles) il est essentiel de remarquer que les deux méthodes de calcul conduisent à la même évaluation de la densité des modes dans l'espace des k soit g (k) (c'est-à-dire au nombre d'oscillateurs qui ont un vecteur d'onde de module $|k|$). En effet la quantité g(k) dk pour une polarisation donnée, s'évalue, à l'aide des C. L. P. en effectuant le rapport entre le volume de la couronne sphérique caractérisée par k, k + dk et le volume d'une cellule élémentaire ($2\pi/L_x . 2\pi/L_y . 2\pi/L_z$) alors qu'à l'aide des C.L. F. on ne prend en compte que le huitième de la couronne précédente ($k_x, k_y, k_z > 0$) qui est peuplée par des cellules huit fois plus petites — voir figure — ainsi on a dans les 2 cas : $g(k) = \dfrac{k^2}{2\pi^2} V$, à 3 dimensions.



α) CLP β) CLF

4. Réseau ayant plus d'un atome par maille élémentaire

Si on considère une rangée d'atomes équidistants de « a » et dont la masse est alternativement égale à M et à m, les équations du mouvement de ces deux types d'atomes s'écrivent, avec les approximations déjà rencontrées au paragraphe 1° (Hooke, actions limitées aux premiers voisins) :

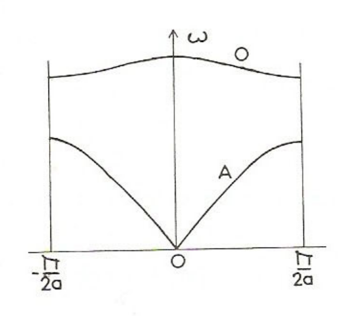
$m\ddot{u}_{2n} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n})$, $M\ddot{u}_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1})$ et entraînent la relation de dispersion suivante :

$$\omega^2 = \beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \pm \beta\left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4}{Mm}\sin^2 ka\right]^{1/2}$$

obtenue à partir d'ondes de la forme $u_{2n} = A \exp i\,(\omega t - k.2na)$ et $u_{2n+1} = B \exp i[\omega t - k(2n+1)a]$.

Les courbes de dispersion comportent désormais une 2ème branche appelée « branche optique » s'étendant dans un domaine de fréquences plus élevé que celui relatif à la branche acoustique; l'appellation de cette branche résulte du fait que les modes optiques de faibles vecteurs d'onde correspondent aux vibrations en opposition de phase de 2 atomes consécutifs $\left(\frac{A}{B} = -1\right)$, et peuvent être excités par un rayonnement électromagnétique situé dans l'infrarouge pour les cristaux ioniques, ce qui se traduit par une absorption sélective de ce rayonnement (cf. Ex. 10). On remarquera que la branche subsiste même si les deux atomes de la maille sont identiques (m = M) chimiquement à condition qu'ils diffèrent par leur environnement cristallographique (cf. Ex. 1). Pour un cristal (3d) ayant un motif élémentaire constitué de p atomes, on obtient trois branches acoustiques (1L + 2T) et 3 (p – 1) branches optiques (voir Ex. 2 bis et Pb 8).

Enfin dans le modèle unidimensionnel qui vient d'être abordé on observera que la maille du réseau direct est égale à 2 a et donc que la longueur totale de la première zone de Brillouin est π/a; en conséquence le nombre de modes pour une polarisation donnée (longitudinale sur la figure ci-dessous) correspond toujours au nombre d'atomes susceptibles de se mouvoir.



5. Les phonons

Dans l'approximation de Hooke chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique spatial ou trois oscillateurs harmoniques (1L + 2T) linéaires. L'énergie E de chaque oscillateur linéaire est quantifiée : $E = (n + 1/2)\hbar\omega$ avec n = 0, 1, 2... ce qui signifie que sous l'action d'un agent extérieur (température, photon, neutron) chaque oscillateur peut gagner ou céder de façon discrète un (ou plusieurs) quantum, appelé phonon, d'énergie $\hbar\omega = h\nu$ et d'impulsion $\hbar\vec{k}$ (qui comme le vecteur d'onde $\vec{k}$ n'est définie qu'à un vecteur $\vec{G}$ du réseau réciproque près). Ainsi un apport de chaleur au cristal se traduit par un accroissement de la population en phonons ou en d'autres termes un accroissement de l'énergie (et donc de l'amplitude) de vibration des atomes du réseau; de même, l'interaction d'un neutron ou d'un photon (absorption IR ou diffusion Raman) avec le réseau reposera sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion du système formé par le photon et le phonon. (Voir Pb n°7). On observera qu'à 0°K il subsiste une énergie de vibration résiduelle (1/2 $\hbar\omega$) — conséquence du principe d'incertitude (Heisenberg) — et que même à cette température les atomes ne sont pas immobiles (cf. Ex. 20 et 20 bis).

D'autre part, il est essentiel de noter que cette quantification de l'énergie est indépendante de la quantification du vecteur d'onde qui résulte, elle, de l'application des conditions aux limites (voir Ex. 11 : Remarque finale).

6. Énergie interne et chaleur spécifique

Pour évaluer l'énergie de vibration U d'un cristal à la température absolue T et sa chaleur spécifique C_V, il suffit de sommer sur toutes les fréquences possibles le produit de la densité des oscillateurs linéaires dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ — soit $g_T(\nu)d\nu$ — par l'énergie moyenne $\overline{E}$ de chaque oscillateur de fréquence ν, d'où :

$$U = \int_0^{\nu_M} g_T(\nu) \cdot \overline{E} \cdot d\nu \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{avec} \quad \int_0^{\nu_M} g_T(\nu) \cdot d\nu = 3N.$$

L'énergie moyenne d'un oscillateur linéaire est donnée par la statistique quantique de Bose-Einstein :

$$\overline{E} = [\bar{n} + (1/2)]\, h\nu \qquad \text{avec} \qquad \bar{n} = \left[e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right]^{-1}.$$

• L'évaluation de $g_T(\nu)$ pourrait, pour chacune des trois polarisations, être extraite des courbes de dispersion (expérimentales ou théoriques) en appliquant la formule générale (Ex. 19) :

$$g(\omega)\, d\omega = \frac{V}{2\pi^3} \int \int_{S(\omega_0)} \frac{dS_\omega}{\left|\overrightarrow{\nabla_k \omega}\right|} d\omega$$

dans laquelle l'intégration est étendue à la surface d'isofréquence $S(\omega_0)$. Un tel calcul, le plus souvent numérique, est de peu d'intéret pour l'évaluation de la chaleur spécifique du réseau, car s'il conduit nécessairement à la bonne valeur de C_V (à la précision des calculs ou des expériences près) il ne permet pas de dégager les paramètres essentiels qui régissent l'évolution de $C_V(T)$.

• Dans le modèle de Debye, on réduit les relations de dispersion à la forme linéaire $\omega = v_s k$ ce qui, à 3 dimensions et en utilisant les résultats du paragraphe 3, conduit aux résultats suivants :

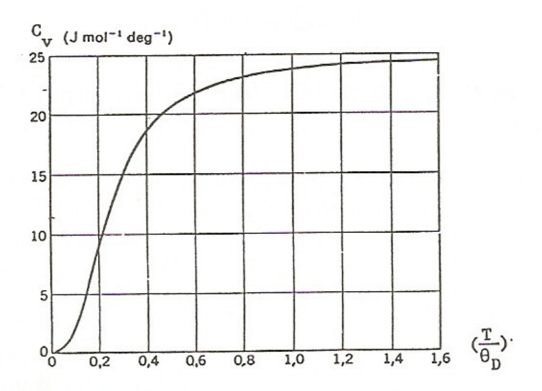
$$g_T(\nu)\, d\nu = 3g(\nu)\, d\nu = 3g(k)\, dk = \frac{4\pi V}{v_S^3} \nu^2 \times 3d\nu$$

soit $U = U_0 + U(T)$ avec $U(T) = 9N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot k_B T \int_0^{x_D} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1}$

dans laquelle la fréquence de Debye $\nu_D = v_S\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}$ correspond à la fréquence maximale de vibration des oscillateurs et x_D est tel que $x_D = \frac{h\nu_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$, v_S étant la vitesse du son.

A partir de $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ l'évolution de $C_v = f\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ a été établie numériquement — voir. Fig. ci-dessous —, ou peut être discutée à partir des expressions analytiques obtenues dans les deux cas limites suivants :

α) $T/\theta_D > 1$: $C_V \approx 3Nk_B$ = constante ; c'est la limite classique correspondant à la loi de Dulong et Petit qui pouvait donc être obtenue directement en considérant les 3N oscillateurs linéaires classiques dotés chacun de l'énergie $\overline{E} = k_B T$.



β) $T/\theta_D \ll 1$ (soit pratiquement T inférieur au dizième de la température de Debye θ_D) :

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 1941\,(T/\theta)^3 \mathrm{J mol^{-1} K^{-1}}$$

Le modèle de Debye rend compte avec succès de la variation de C_V en T^3 à basse température. Ainsi la température de Debye d'un solide donné est un paramètre important qui permet de préciser dans quelle gamme de température l'énergie des vibrations du réseau peut être traitée classiquement ($T \geq \theta_D$) ou au contraire évolue en $T^4 (T < \theta_D/10)$.

Ce modèle peut être amélioré en distinguant la vitesse des ondes longitudinales de la vitesse des ondes transversales (Pb. n°4).

Le modèle antérieur d'Einstein dans lequel on supposait que 3 N oscillateurs vibraient à la même fréquence ν_E rendait bien compte du fait que $C_v \to 3\,Nk_B$ à haute température et que $C_v \to 0$ quand $T \to 0$, mais le détail de cette dernière évolution n'était pas conforme à l'expérience, aussi ce modèle ne présente d'intéret que pour prendre en compte l'énergie de vibration des fréquences optiques ou dans certains cas spécifiques (cf. Ex. 12 et 13).

Dans les systèmes à une ou deux dimensions, la densité des modes de vibrations diffère de celle obtenue à trois dimensions, ce qui conduit à une évolution particulière de C_v en fonction de T à basse température. De plus on peut imaginer que les atomes ne puissent vibrer que dans certaines directions (normalement à un plan ou le long d'une rangée, par exemple) et une telle contrainte influence nécessairement l'évaluation de l'énergie de vibration et de la chaleur spécifique correspondante. Le tableau de l'exercice 18 résume la variété des arrangements possibles alors que les formules de conversion mentionnées à la fin du présent résumé de cours sont utiles pour conduire les calculs correspondants.

Enfin la dilatation thermique est un phénomène macroscopique qui ne peut pas s'expliquer microscopiquement en considérant les atomes comme des simples oscillateurs harmoniques (c.-à-d. soumis à une énergie potentielle en u^2 c-à-d à une force de rappel obéissant à la loi de Hooke). L'anharmonicité est abordée simplement dans le problème n°6 alors que la distinction entre chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, conséquence de la dilation thermique, fait l'objet du problème n°5.

Formules utiles :

$$\text{F1: } \int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6} = 1,64\,;\ \text{F2: } \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2,4\,;\ \text{F3: } \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} = 6,5\,.$$

EXERCICES

• Exercice 1 : Dispersion des phonons longitudinaux le long d'une rangée atomique du type C = C – C = C – C =

Soit un réseau linéaire de maille « a » ayant un motif (ou base) composé de 2 atomes identiques situés sur la ligne et distants à l'équilibre de b (b < a/2) — cf. Exercice I. 15 —. On repère la position instantanée des atomes par x_1, x_2,..., x_{2n-1}, x_{2n}, x_{2n+1}, ..., et leur écart — le long de la ligne — par rapport à leur position d'équilibre par u_1, u_2, ... u_{2n-1}, u_{2n}, u_{2n+1}.

a) En se limitant aux interactions entre un atome donné et ses plus proches voisins — interactions qui sont caractérisées par les constantes de rappel β_1 et β_2 et qui sont symbolisées sur la figure 1. — établir les équations du mouvement des 2 espèces d'atomes qui constituent le motif.

b) A partir des solutions de la forme :

$u_{2n} = A \exp i(\omega t - k\, x_{2n})$; $u_{2n+1} = B \exp i(\omega t - k\, x_{2n+1})$, établir les relations de dispersion, $\omega = f(k)$, des branches acoustiques et optiques longitudinales en fonction de β_1, β_2, m (masse d'un atome) et a; préciser la valeur littérale du rapport des amplitudes A/B pour chacune de ces branches au centre de la zone de Brillouin — k = 0 —. Remarques.

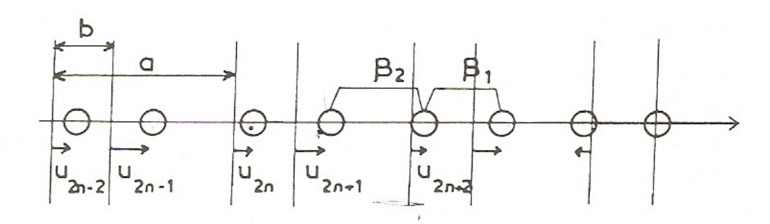


Fig. 1

c) Sachant que la vitesse du son le long de la chaîne est telle que v_s = 5 000m/sec (valeur expérimentale) et avec a = 5Å, b = 1,25Å, $\dfrac{\beta_2}{\beta_1} = \dfrac{b}{a-b}$, déterminer les valeurs de fréquences caractéristiques d'oscillation des atomes au centre et en bout de zone de Brillouin. Représenter les courbes de dispersion correspondantes et mettre en évidence l'intervalle des fréquences interdites.

Solution :

a) A l'équilibre la résultante des forces qui s'éxerce sur chaque atome est nulle. En se limitant aux actions entre premiers voisins le mouvement de l'atome en position u_{2n} et celui de l'atome en position u_{2n+1} obéissent respectivement aux équations :

$$m\frac{d^2u_{2n}}{dt^2} = \beta_1(u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta_2(u_{2n} - u_{2n-1}),$$

$$m\frac{d^2u_{2n+1}}{dt^2} = \beta_2(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta_1(u_{2n+1} - u_{2n}).$$

b) Les positions instantanées (x_{2n}) sont reliées aux écarts à la positions d'équilibre (u_{2n}) par les relations de la forme :

$x_{2n} = na + u_{2n}$, $\quad x_{2n+1} = na + b + u_{2n+1}$, $\quad x_{2n+2} = (n+1)a + u_{2n+2}$,

$x_{2n-1} = (n-1)a + b + u_{2n-1}$.

En introduisant dans les équations du mouvement les solutions en forme d'ondes sinusoïdales qui sont proposées soit :

$u_{2n} = A \exp i\,(\omega t - k x_{2n}) \approx A \exp i\,(\omega t - k\,na)$

$u_{2n+1} = B \exp i\,(\omega t - k x_{2n+1}) \approx B \exp i\,(\omega t - kna - kb)$ etc, ...

on est ramené à la résolution d'un système de Kramers en A et B, soit :

$$-m\omega^2 A = \beta_1 \{B \exp[-ikb] - A\} + \beta_2 \{B \exp[ik(a-b)] - A\}$$

$$-m\omega^2 B = \beta_2 \{A \exp[-ik(a-b)] - B\} + \beta_1 \{A \exp[ikb] - B\}.$$

Le système d'équations linéaires et homogènes à deux inconnues (A et B) n'admettra de solutions non nulles que si le déterminant correspondant Δ s'annule d'où :

$$\omega^4 - \frac{2(\beta_1+\beta_2)}{m}\omega^2 + \frac{2\beta_1\beta_2}{m^2}(1-\cos ka) = 0.$$

La relation de dispersion des phonons acoustiques et des phonons optiques obéit respectivement à la solution (–) et (+) de :

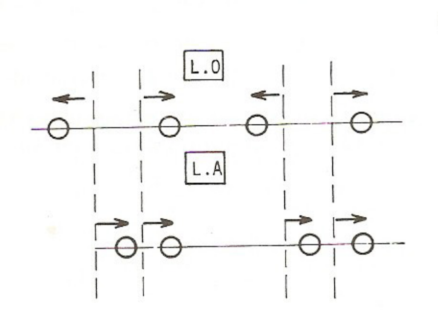
$$\omega^2 = \frac{\beta_1+\beta_2}{m} \pm \left[\left(\frac{\beta_1+\beta_2}{m}\right)^2 - \frac{4\beta_1\beta_2}{m^2}\sin^2\frac{ka}{2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Quand $k = 0$: $\omega = 0$ (branche acoustique) et $\omega^2 = (2/m)(\beta_1 + \beta_2)$ (branche optique). En introduisant ces valeurs dans l'une ou l'autre des 2 équations linéaires on obtient le rapport entre les amplitudes de vibration des atomes adjacents :

$A/B = 1$ (branche acoustique) et $A/B = -1$ (branche optique).

Dans le premier cas les atomes vibrent en phase, dans l'autre cas ils vibrent en opposition de phase leur centre de gravité restant fixe.

Remarque : L'existence d'une branche optique est liée à la présence d'un motif comportant 2 atomes même si ceux-ci sont identiques comme dans le diamant, le silicium, le germanium ou le magnésium (les masses des atomes sont identiques mais les constantes de rappel sont différentes).



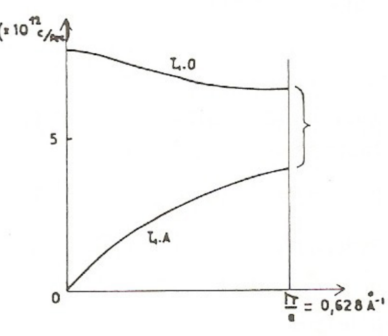


Fig. 2 et Fig. 3

c) La vitesse du son correspond sur la branche acoustique à la pente de la tangente à l'origine soit $v_s = (\partial\omega/\partial k)_{k=0}$.

Or pour k petit, on a : $\omega^2 \cong \dfrac{\beta_1 + \beta_2}{m} - \left[\left(\dfrac{\beta_1 + \beta_2}{m}\right)^2 - \dfrac{4\beta_1\beta_2}{m^2}\left(\dfrac{ka}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$

soit $\omega = \dfrac{ka}{a}\sqrt{\dfrac{2\beta_1\beta_2}{\beta_1\beta_2} \cdot \dfrac{1}{m}}$ d'où $v_s = \dfrac{\partial\omega}{\partial k} = \dfrac{a}{2}\left[\dfrac{2\beta_1\beta_2}{m(\beta_1 + \beta_2)}\right]^{\frac{1}{2}}$.

Or $\beta_1 b = \beta_2 (a - b)$ soit $\beta_1 = 3\beta_2$ et $\dfrac{\beta_1}{m} = 8\, v_s^2/a^2 = 8.10^{26}\text{sec}^{-2}$.

Les valeurs numériques caractéristiques sont donc les suivantes :

$$\text{L. 0. } (k = 0) \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\left[2\left(\frac{\beta_1 + \beta_2}{m}\right)\right]^{\frac{1}{2}} = 7{,}65.\,10^{12}\ \text{c/sec.}$$

$$\text{L. 0. } \left(k = \frac{\pi}{a}\right) \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{2\beta_1}{m}\right]^{\frac{1}{2}} = 6{,}36.\,10^{12}\ \text{c/sec.}$$

$$\text{L. A. } \left(k = \frac{\pi}{a}\right) \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{2\beta_2}{m}\right]^{\frac{1}{2}} = 3{,}67.10^{12}\text{c/sec.}$$

Les courbes de dispersion, représentées sur la figure 3 mettent en évidence l'existence d'un intervalle de fréquences interdites entre $3{,}67 < \nu < 6{,}36.\,10^{12}$ c/sec.

Note : La rangée étudiée ici peut être considérée comme constituée de molécules C = C, résultat d'une dimérisation par changement de phase (voir commentaires Ex. III 2 et 3).

• Exercice 2 : Vibrations d'un cristal linéaire comportant 2 types d'atomes, m et M. Passage à la limite

Soit une rangée d'atomes équidistants de a ayant alternativement la masse m (espèce Z_1) et la masse M (espèce Z_2) — cf Ex. I n° 3). Par rapport à l'origine située sur l'un des leurs, la position moyenne des atomes de l'espèce Z_1 est 2 n a. On se place dans l'approximation de Hooke et on ne prend en compte que les actions entre 1ers voisins caractérisées par la constante de rappel β.

a) A partir des équations du mouvement de ces 2 types d'atomes, établir la relation de dispersion des vibrations susceptibles de se propager le long de la rangée à l'aide de solutions de la forme

$$u_{2n} = A \exp i\,(\omega t - 2kna) \text{ et } u_{2n+1} = B \exp i\,[\omega t - (2n+1)ka].$$

b) Préciser les expressions prises par ω et par le rapport $U = u_{2n+1}/u_{2n}$ dans les situations suivantes :

α) $k \ll \pi/a$

β) l'extrémité du vecteur d'onde k s'appuie sur la 1ère zone de Brillouin.

c) Dans chacune des 2 situations, α et β, représenter l'élongation de quelques atomes en fonction de leur position : u = f(x).

d) Quelle est l'expression de la vitesse du son, v_s, le long de la rangée ?

e) On imagine que la valeur prise par M se rapproche progressivement de celle de m. Décrire l'évolution d'une courbe de dispersion ayant 2 branches vers une courbe n'en comportant qu'une.

f) Application numérique à NaCl :

Avec $a \approx 2,8$ Å, et $\beta \approx 42$ N/m, donner la valeur numérique de v_s ainsi que celles prises par ω aux points caractéristiques [m (Na) = 23; M (C1) = 35,5].

Solution :

a) Voir Résumé de Cours (§ 4) pour les équations du mouvement.

$$-m\omega^2 A = \beta B\,(e^{-ika} + e^{ika}) - 2\,\beta A \qquad (1)$$

$$-M\omega^2 B = \beta A(e^{-ika} + e^{ika}) - 2\,\beta B \qquad (2)$$

$$(\omega^2 - 2\beta/m)A + (2\beta/m)\cos ka.B = 0 \qquad (1')$$

$$(2\beta/M)\cos ka.A + (\omega^2 - 2\beta/M)B = 0 \qquad (2')$$

Δ doit être nul, ce qui conduit à la relation :

$$\omega^4 - 2\beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)\omega^2 + \frac{4\beta^2}{Mm}\sin^2 ka = 0$$

et aux racines (en ω^2) mentionnées dans le résumé de cours.

b et c) Les points remarquables correspondent aux valeurs de k au centre (α) et en bout de zone de Brillouin (β).

α) $k \ll \pi/a$ $\qquad \omega'_1 = 0 \quad ; \quad U = 1$

$$\omega'_2 = \left[2\beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)\right]^{1/2} \quad ; \quad U = -1$$

La longueur d'onde des vibrations est très grande devant a. Les atomes vibrent en phase pour la branche acoustique; en opposition de phase pour la branche optique. Les ondes sont progressives.

β) $k = \pi/2a$ (et non π/a — cf Ex. I. 18).

$$\omega''_1 = (2\beta/M)^{1/2} \qquad A = 0$$

$$\omega''_2 = (2\beta/m)^{1/2} \qquad B = 0$$

Les ondes sont stationnaires (λ = 4a), les atomes m sont soit immobiles, soit seuls mobiles comme si les 2 sous-réseaux étaient découplés - Voir Fig. 3.

d) Au centre de la zone de Brillouin, ($k \ll \pi/a$) la relation de dispersion de la branche acoustique se réduit à :

$$\omega'_1 = \sqrt{\frac{2\beta}{m + M}}\,ka$$

d'où $v_s = (\partial\omega/\partial k)_{k \to 0} = (2\beta a^2/[m + M])^{1/2}$

Quand m = M, on retrouve bien l'expression d'une rangée mono-atomique : $v_s = (\beta a^2/M)^{1/2}$.

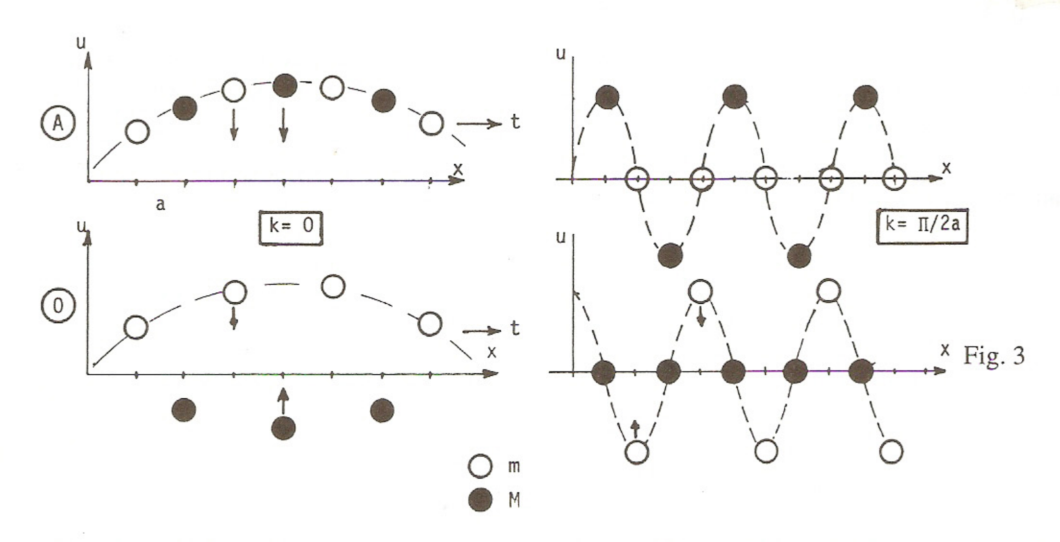


Fig. 3

e) Quand m ≠ M, on obtient les courbes représentées sur la Fig. 4a. Les pointillés symbolisent le fait que le vecteur d'onde des phonons, $\vec{k}$, n'est défini qu'à $\vec{G}$ près (ici = n $|\vec{A}|$ = n π/a). Quand M → m, l'intervalle des fréquences interdites se resserre (les pulsations ω''_1 et ω''_2 tendent vers une valeur commune) et la branche acoustique (1ère Z. de B.) tend à se prolonger par la partie de la branche optique située dans la 2ème Z. de B.

Quand M = m, la partie de cette branche initialement optique est désormais acoustique et est située dans la 1ère Z. de B. car la maille du réseau est devenue a et non 2a (Bord de zone: π/a et non π/2a).

Les atomes représentés sur la Fig. 3 sont maintenant identiques. Si leur élongation instantanée est bien analogue à ce que montre cette représentation, il faut noter que les ondes correspondant à $|\vec{k}|$ = π/2a sont désormais progressives alors que l'ancienne vibration optique progressive (en k ≈ 0) est maintenant une onde stationnaire (avec k = π/a).

ERRATUM

Une partie du texte de la page 136 n'a pas été imprimée. Voici cette page dans son intégralité.

Quand m = M, on retrouve bien l'expression d'une rangée mono-atomique : $v_s = (\beta a^2/m)^{1/2}$.

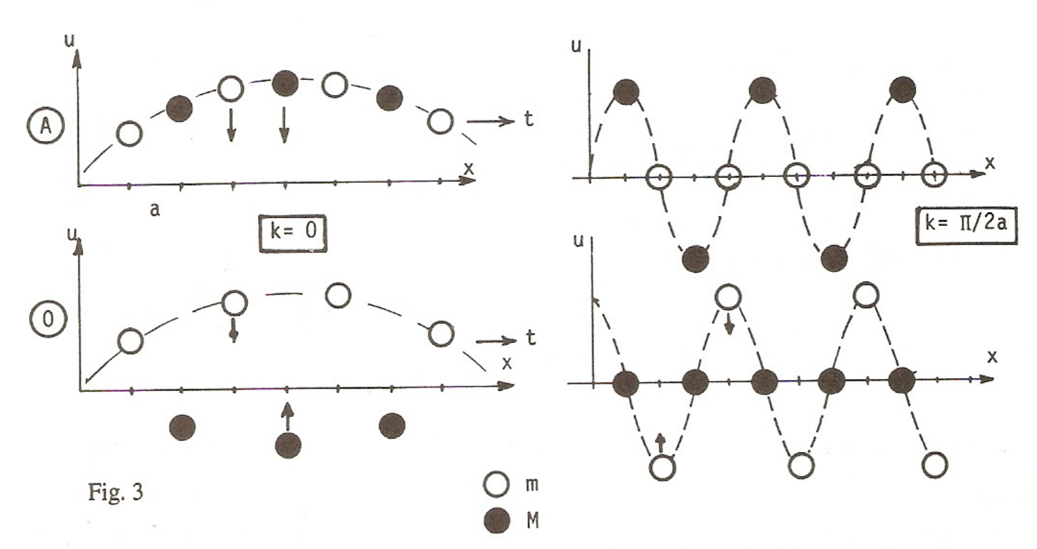


Fig. 3

e) Quand m ≠ M, on obtient les courbes représentées sur la Fig. 4a. Les pointillés symbolisent le fait que le vecteur d'onde des phonons, $\vec{k}$, n'est défini qu'à $\vec{G}$ près (ici = n$|\vec{A}|$ = n π/a). Quand M → m, l'intervalle des fréquences interdites se resserre (les pulsations ω''_1 et ω''_2 tendent vers une valeur commune) et la branche acoustique (1ère Z. de B.) tend à se prolonger par la partie de la branche optique située dans la 2ème Z. de B.

Quand M = m, la partie de cette branche initialement optique est désormais acoustique et est située dans la 1ère Z. de B. car la maille du réseau est devenue a et non 2a (Bord de zone: π/a et non π/2a).

Les atomes représentés sur la Fig. 3 sont maintenant identiques. Si leur élongation instantanée est bien analogue à ce que montre cette représentation, il faut noter que les ondes correspondant à $|\vec{k}|$ = π/2a sont désormais progressives alors que l'ancienne vibration optique progressive (en k ≈ 0) est maintenant une onde stationnaire (avec k = π/a).

f) A.N. $v_s \approx 8,2 \cdot 10^3$ m/sec.; ω_0 (k = 0) = 6.10^{13} rad/sec

$\omega_A(\pi/2a) \approx 3,77 \cdot 10^{13}$ rad/sec; $\omega_0(\pi/2a) \cong 4,68 \cdot 10^{13}$ rad/sec.

Remarques 1°) Partant d'un motif monoatomique, on aurait pu suivre la démarche inverse qui consiste à étudier l'apparition d'une bande de fréquence interdite conséquence d'un motif diatomique. Pour des atomes chimiquement identiques, l'apparition d'un tel motif peut résulter d'une transition de phase (dimérisation), dont l'étude pourrait s'inspirer de celle de l'Ex. n° 1. L'exercice n° 3 évoque l'influence des actions entre seconds voisins sur une telle dimérisation. Dans le présent exercice, la prise en compte des seconds voisins modifierait la courbe de dispersion surtout en k = π/2a.

• Exercice 2bis : Vibrations d'un cristal linéaire ayant un motif triatomique

Soit un cristal linéaire de maille 3a dont le motif est constitué d'un atome P de masse M en O et de 2 atomes Q de masse en 1/3 et en - 1/3 (ou 2/3). — Voir Fig. a Ex. II 2bis —. On désigne par β_1

Fig. 4

la constante de rappel entre 2 atomes P et Q (1ers voisins) et par β_2 celle entre 2 atomes de type Q toujours 1ers voisins.

a) En se limitant aux actions entre 1ers voisins, écrire les équations du mouvement de chaque atome constituant le motif, ces atomes étant repérés par leurs positions 3na, (3n + 1)a, et (3n – 1)a.

b) A partir de solutions de la forme $u_{3n} = A \exp i\,(\omega t - 3kna)$ pour l'atome de type P, de la forme $u_{3n+1} = B \exp i\,[(\omega t - k\,(3n+1)a]$ et $u_{3n-1} = C \exp i\,[\omega t - k\,(3n-1)a]$ pour les atomes de type Q (en 1/3 et –1/3), montrer que la relation de dispersion se déduit de la nullité d'un déterminant du type :

$$\Delta = \begin{bmatrix} a & b^x & b \\ b & c & d^x \\ b^x & d & c \end{bmatrix}$$

Exprimer les différents termes de ce déterminant en fonction des données et établir la relation de dispersion sous une forme reliant a, c, β_1, β_2 et k.

c) Pour k = 0 (centre de la zone de Brillouin), expliciter les expressions possibles de ω^2. Pour chacune de ces expressions, établir les relations correspondantes entre A, B et C. Illustrer les positions atomiques pour un mode transversal et un mode longitudinal. Que se passe-t-il quand $\beta_2 = -\beta_1/2$ avec $\beta_1 > 0$. Pourquoi ?

d) Que pouvez-vous dire des expressions de ω^2 relatives à d'autres valeurs caractéristiques de k (contact avec la zone de Brillouin et à mi-distance de ce point). Décrire qualitativement les résultats attendus sans établir les expressions exactes de ω^2.

Solution :

a)

$$M\frac{d^2u}{dt^2}3n = \beta_1\,(u_{3n-1} + u_{3n+1} - 2u_{3n})$$

$$m\frac{d^2u_{3n+1}}{dt^2} = \beta_1\,(u_{3n} - u_{3n+1}) + \beta_2\,(u_{3n+2} - u_{3n+1})$$

$$m\frac{d^2u_{3n-1}}{dt^2} = \beta_1\,(u_{3n} - u_{3n-1}) + \beta_2\,(u_{3n-2} - u_{3n-1})$$

Noter que les 2 atomes de type Q du motif ayant des environnements différents (orientation) font l'objet de 2 équations distinctes — *cf.* Ex. n°1 —.

b) Des solutions proposées, on déduit :

$$u_{3n+1}/u_{3n} = (B/A)\,e^{-ika};\quad u_{3n-1}/u_{3n} = (C/A)\,e^{ika};$$

$$u_{3n+2}/u_{3n+1} = (C/B)\,e^{-ika};\ u_{3n-2}/u_{3n-1} = (B/C)\,e^{ika}$$

En insérant ces solutions dans les équations du mouvement, on obtient, après des manipulations élémentaires, un système de 3 équations linéaires et homogènes en A, B et C qui n'admettra de solution non nulle que si le déterminant Δ anti-symétrique est nul. Dans Δ, $a = M\omega^2 - 2\beta_1$; $c = m\omega^2 - \beta_1 - \beta_2$; $b = \beta_1 e^{ika}$; $b^x = \beta_1 e^{-ika}$; $d = \beta_2 e^{ika}$ et $d^x = \beta_2 e^{-ika}$

La relation de dispersion qui découle de $\Delta = 0$ est :

$$a(c^2 - \beta_2^2) - 2\beta_1^2 c + 2\beta_1^2\beta_2 \cos 3\,ka = 0$$

Quand $k = 0$, cette relation prend la forme : $[a(c + \beta_2) - 2\beta_1^2]\,(c - \beta_2)$

$$\text{soit } \omega^2 (m\omega^2 - \beta_1 - 2\beta_2)\,[Mm\omega^2 - \beta_1 (M + 2m)]\,.$$

Les 3 racines en ω^2 sont évidentes. En réinsérant leur valeur dans le système d'équations linéaires on obtient les relations entre A, B et C.

Ainsi pour $\omega^2 = 0$, branche acoustique : A = B = C.

Pour $\omega^2 = \dfrac{(\beta_1 + 2\beta_2)}{m}$, branche optique 1 : A = 0 ; B = –C

Pour $\omega^2 = 2\beta_1\left(\dfrac{1}{M} + \dfrac{1}{2m}\right)$, branche optique 2 : $A = -\dfrac{m}{M}(B + C)$ et B = C.

On observera que les résultats ainsi obtenus sont cohérents :

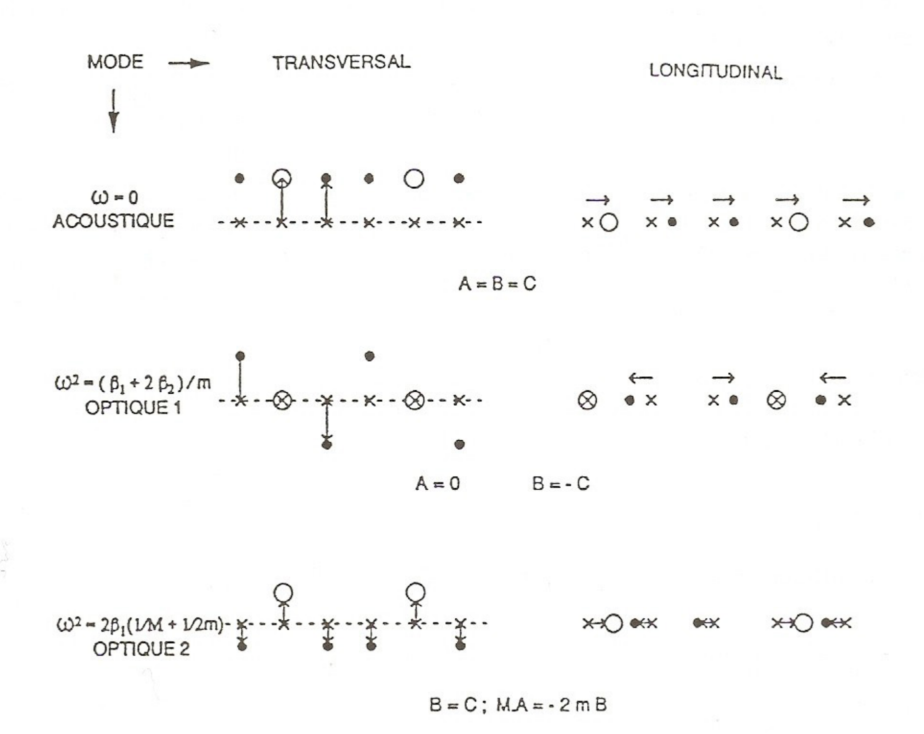
Pour la branche acoustique, ω (= 0) ne dépend ni de β_1 ni de β_2 car les atomes vibrent en phase.

Pour la branche optique 1, ω ne dépend pas de M car l'atome P correspondant est immobile alors que les forces de rappel ajoutent leurs effets parce que les 2 atomes de type Q vibrent en opposition de phase.

Pour la branche optique 2, ω ne dépend pas de β_2 puisque les 2 atomes de type Q sont en phase l'un par rapport à l'autre tout en étant en opposition de phase avec l'atome de type P, le centre de gravité de la molécule QPQ étant immobile. La figure résume ces conclusions pour les vibrations longitudinales et transversales.

Dans le cas de cristaux ioniques du type $Ca^{2+}\ Cl_2^-$, la constante de rappel β_2 entre 2 ions de même signe peut être négative (répulsion). Si $\beta_2 = -\beta_1/2$, la branche optique 1 s'annule car en fait la cohésion du cristal s'annule pour laisser la place à une assemblée de molécules de type QPQ ce que laissait prévoir l'évaluation de la constante de Madelung (voir Ex. II 2bis).

d) En bout de zone de Brillouin, $k = \pi/3a$ et $\cos 3ka = -1$ alors qu'à mi-distance entre 0 et ce point, $k = \pi/6a$ et $\cos 3ka = 0$.



Dans la relation de dispersion obtenue en b, la variation de k n'affecte que le poids du terme indépendant en ω^2 qui dans une équation du 3ème degré, représente le produit des racines. Par contre la somme des racines, elle, est inchangée parce qu'indépendante de k. En conséquence à la croissance attendue de la branche acoustique doit correspondre la décroissance correspondante des fréquences des branches optiques quand k croît puisque :

$$\omega_A^2 + \omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 = 2\left(\frac{\beta_1}{M} + \frac{\beta_1}{m} + \frac{\beta_2}{m}\right)$$

quel que soit k. On vérifiera en particulier que ce constat s'applique aussi aux cristaux diatomiques en bout de zone de Brillouin (voir Ex n°1 et 2) et qu'ici la solution $\omega^2 = \beta_1/m$ se déduit aisément de $(c + \beta_2)\ [a(c + \beta_2) - 2\beta_1^2] = 0$ quand $k = \pi/3a$.

L'exercice illustre le fait que pour un motif constitué de p atomes on obtient pour une polarisation donnée (L ou T) une branche acoustique et (p – 1) branches optiques. Le motif linéaire et symétrie proposé ici pourrait être BeH_2 ou CO_2.

• Exercice 3 : Vibrations d'une rangée d'atomes identiques. Influence des seconds voisins

Soit un réseau linéaire de maille « a » formé d'atomes identiques de masse m. Chaque atome est soumis à une constante de rappel β_1 exercée par ses plus proches voisins et β_2 exercée par ses seconds voisins.

a) Etablir l'équation régissant le déplacement de l'atome n, soit u_n (par rapport à sa position d'équilibre) en fonction de u_{n+1}, u_{n-1}, u_{n+2}, u_{n-2}.

b) Etablir la relation de dispersion des phonons longitudinaux, $\omega = f(k)$, à partir d'une solution en forme d'onde plane du type $u_n = A \exp i(\omega t - k x_n) \approx A \exp i(\omega t - kna)$. Dans cette relation, mettre en évidence le facteur correctif $S(k)$, lié à l'influence des seconds voisins.

c) Donner l'expression littérale de la vitesse du son. Indiquer l'allure de la courbe de dispersion en envisageant successivement les hypothèses $\beta_2 > 0$ et $\beta_2 < 0$ (β_1, lui, étant nécessairement > 0). On tracera aussi la courbe de référence $\beta_2 = 0$. Représenter le déplacement des atomes u_{n+j} en fonction de leur coordonnée x_{n+j} pour $k = \pi/2a$ et $k = \pi/a$. Expliquer ce qu'il se passe quand $\beta_2 = -\beta_1/4$.

◦ ***Solution :***

a) $m\ddot{u}_n = \beta_1(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + \beta_2(u_{n+2} + u_{n-2} - 2u_n)$

b) $u_{n+p} = u_n e^{-ikpa}$

$$-m\omega^2 = \beta_1(2\cos ka - 2) + \beta_2(2\cos 2ka - 2) \qquad \text{soit}$$

$$\omega^2 = \frac{4\beta_1}{m}\sin^2\frac{ka}{2} + \frac{4\beta_2}{m}\sin^2 ka = P^2(k) + S^2(k)$$

$$\omega = 2(\beta_1/m)^{1/2} \cdot \left|\sin\frac{ka}{2}\right| \left[1 + 4(\beta_2/\beta_1)\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]^{1/2}$$

c) $v_s = \left(\dfrac{\partial\omega}{\partial k}\right)_{k\to 0} = [1 + 4(\beta_2/\beta_1)]^{1/2} \cdot (\beta_1 a^2/m)^{1/2}$.

— Voir Fig. 5 —.

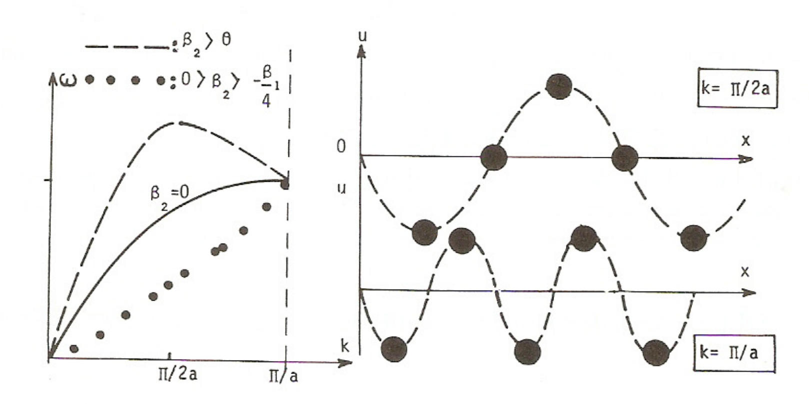


Fig. 5

Quand $\beta_2 = 0$, on retrouve le résultat du R. de C. § 1.

Quand β_2 est positif, les seconds voisins ont une action qui s'ajoute aux forces de rappel exercées par les premiers voisins. Leur prise en compte accroît la valeur de la vitesse du son ($k \to 0$). Leur influence est maximale pour $k = \pi/2a$ car ils sont alors en opposition de phase avec l'atome considéré. Leur action s'annule en $k = \pi/a$ car ils sont alors en phase avec ces mêmes atomes (voir Fig. 5).

Quand β_2 est négatif (cas d'une rangée d'ions alternés), les seconds voisins exercent des forces de répulsion. Leur influence est inverse de l'influence décrite ci-dessus. La situation n'est stable que si les forces d'attraction l'emportent sur les forces de répulsion : $\beta_2 > -\beta_1/4$. Si ce n'est pas le cas, le cristal se modifie par changement de phase pour atteindre un état plus stable, ce sera par exemple la constitution d'un motif constitué par une molécule diatomique (avec 2 atomes identiques et 2 constantes de rappel entre proches voisins différentes). Une telle « dimérisation » étudiée dans l'exercice III. 1 est aussi évoquée dans l'exercice qui précède. L'exercice qui suit, approfondit cette notion d'instabilité et l'apparition des modes mous précurseurs de cette instabilité. Si β_1 est nécessairement ≥ 0 pour que la chaîne ne se disloque pas en atomes indépendants, β_2 peut être négatif (répulsion d'ions de même signe). L'aspect électronique de la dimérisation est abordée dans l'Ex. V. 4.

• Exercice 4 : Vibrations d'une rangée d'atomes identiques. Influence des $n^{\text{ièmes}}$ voisins

On considère une rangée d'atomes identiques de masse « m » et équidistants de « a ». La constante de rappel entre l'atome en position n et l'atome en position n + p (ou n – p) est notée β_p.

1°) Dans le cadre de l'approximation de Hooke, établir l'équation du mouvement de l'atome en position n (dont le déplacement est noté u_n) en fonction du déplacement des autres atomes de la rangée. En cherchant des solutions sinusoïdales de la forme $u_n = A \exp i(\omega t - kna)$, établir la relation qui relie ω^2 à k sous la fome d'une somme incluant les β_p.

2°) Expliciter la relation ci-dessus à la limite des grandes longueurs d'onde et en déduire l'expression donnant la vitesse du son, v_s.

En fait les forces de rappel sont alternativement positives et négatives et décroissent en $1/r^3$ soit $\beta_p = (-1)^{p+1}(\beta_1/p^3)$: quel est le rapport entre la vitesse du son obtenue et celle que l'on obtiendrait si on limitait à l'action des premiers voisins.

3°) Que devient l'expression de ω^2 quand l'extrémité du vecteur d'onde s'appuie sur la 1ère zone de Brillouin? En utilisant des arguments physiques, pouvez-vous expliquer pourquoi seuls les atomes de rang impair (p = 1, 3, 5) ont une influence sur ce résultat. En déduire les valeurs du module de k pour lesquelles le voisin d'ordre p à une action maximale et celles pour lesquelles son action est nulle.

En utilisant la loi que suit β_p (donnée en 2), établir le rapport entre la fréquence de vibration obtenue en bout de zone de Brillouin et celle que l'on obtiendrait si on se limitait à l'action des 1ers voisins.

Solution :

1°)
$$m\ddot{u}_n = \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p \left(u_{n+p} + u_{n+p} - 2u_n\right)$$

En insérant des solutions du type $u_{n+p} = A \exp i\,[\omega t - k\,(n+p)a]$, on obtient :

$$\omega^2 = (4/m)\sum_{p>0}\beta_p \sin^2(kpa/2)$$

2°) A la limite des grandes longueurs d'onde, sin x = x, soit :

$$\omega^2 = (a^2/m)\sum_{p>0}p^2\beta_p$$

$$v_s = (\partial\omega/\omega k)_{k\to 0} = (a^2/m)^{1/2}\left[\sum_{p>0}p^2\beta_p\right]^{1/2}$$

Quand $\beta_p = (-1)^{p+1}(\beta_1/p^3)$, le terme entre crochets n'est autre que la série alternée

$$1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\ldots = \mathrm{Log}2 \text{ d'où } v_s = (\beta_1 a^2/m)^{1/2}[\mathrm{Log}2]^{1/2}$$

Le rapport des vitesses est $[\mathrm{Log}2]^{1/2} = 0{,}833$.

Les actions entre tous les voisins contribuent à la vitesse du son, mais ici, ces actions étant alternées, la vitesse finale est inférieure à la vitesse correspondant à la seule action des 1ers voisins.

3°) Quand $k = \pi/a$, l'expression établie en 1) devient :

$$\omega^2 = (4/m)\sum_{p>0}\beta_p \sin^2(p\pi/2)$$

Les valeurs paires de p annulent les sinus correspondants, les valeurs impaires de p entraînent des valeurs unitaires pour les $\sin^2$ correspondants :

$$\omega^2 = (4/m)\sum_{j=1}^{\infty}\beta_j \text{ avec } j = 2p+1$$

Quand $k = \pi/a$, la longueur d'onde des vibrations λ est $\lambda = 2a$, les atomes de rang impair (3ème, 5ème etc.) vibrent en opposition de phase et les forces de rappel correspondantes agissent au maximum. Par contre, les voisins d'ordre pair vibrent en phase et les forces de rappel qu'ils exercent entre eux sont nulles à tout instant (voir Fig. 5, Ex. n°3).

L'action du voisin d'ordre p sera maximale quand $\sin^2(kpa/2) = 1$, ce qui correspond à l'opposition de phase entre les atomes n et n + p (β_p agira au maximum) soit $k = p^{-1}(\pi/a)$ de même que les multiples impairs (3, 5, ...) de cette valeur contenus dans l'intervalle $0 < k \le \pi/a$. Par contre pour les valeurs telles que $k = 2p^{-1}(\pi/a)$ et les multiples pairs contenus dans le même intervalle, les atomes n et n + p vibrent toujours en phase et la constante β_p correspondante ne joue aucun rôle.

Le rapport demandé peut être aisément obtenu en sommant les 4 premiers termes de la série en $(2n+1)^{-3} \approx 1{,}048$ (Pour une autre façon d'effectuer la sommation, voir aussi, l'exercice suivant).

• Exercice 5 : Modes mous

On considère un réseau unidimensionnel de maille « a » composé d'atomes identiques de masse « m ». A l'équilibre l'abscisse de l'atome n est na et son écart par rapport à cettte position, soit u_n, est tel que $|u_n| \ll a$.

Tout en restant dans l'approximation de Hooke, on prend en compte toutes les forces qui s'exercent entre les atomes sans se limiter aux premiers voisins. Ainsi, la constante de rappel entre l'atome n et l'atome n + p (de même que l'atome n – p) sera notée β_p.

1°) Etablir la relation de dispersion ω (k) en tenant compte de tous les β_p possibles (p > 1).

2°) Une particularité très importante des courbes de dispersion ω (k) est la possibilité d'existence de modes appelés « modes mous ». On dit que l'on a un mode mou quand ω^2 tend à s'annuler pour une valeur de $k \neq 0$. L'apparition d'un mode mou dans un cristal correspond à une instabilité de la structure et est annonciatrice d'un changement de phase.

Pour démontrer la possibilité d'annulation de ω^2, on considère une chaîne d'ions de même masse alternativement chargés + e et – e (soit : $(-1)^n e$ sur l'ion de rang n).

a) Montrer que la constante de force d'origine électrostatique est pour l'ordre p

$$\beta_p = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{2}{a^3}\,\frac{(-1)^p}{p^3}$$

b) En tenant compte du fait qu'il existe une autre constante de force β limitée aux premiers voisins (et qui empêche le recouvrement des atomes), établir l'expression de $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ en fonction de k. On posera $\omega_0^2 = \frac{4\beta}{m}$ et $\sigma = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{2}{\beta a^3}$. Montrer que pour que $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ soit positif pour $|k|$ voisin de zéro, il faut que σ soit inférieur à $\frac{1}{\text{Log}2} = 1{,}443$.

3°) Calculer $\frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ pour $|k| = \pi/a$. On utilisera pour ce calcul la valeur de la fonction de Riemann $\zeta(3) = \sum_{s=1}^{\infty} s^{-3} = 1{,}202$. En déduire que si pour une raison physique quelconque σ croît au-delà d'une certaine valeur σ_0, ω^2 s'annule pour une valeur de $|k|$ comprise entre 0 et π/a: un mode mou est apparu pour la valeur $\sigma = \sigma_0$ et le réseau est instable pour $\sigma > \sigma_0$.

Énoncé : Agrégation Physique 1978 (partiel).

Solution :

1°) $m\ddot{u}_n = \sum_{p=1}^{\infty} \beta_p\,(u_{n+p} + u_{n-p} - 2u_n)$ (1)

2°) a) La force de Coulomb qui s'exerce entre 2 charges distantes de r_{ij} est $F_{ij} = q_i q_j / 4\pi\varepsilon_0 r_{ij}^2$. Ici, $q_n = (-1)^n e$; $q_{n+p} = (-1)^{n+p} e$; $r_{n,n+p} = pa + u_{n+p} - u_n$. A l'aide d'un développement limité de la forme $(1+\varepsilon)^{-2} \approx 1 - 2\varepsilon$, on obtient :

$$F_{n,n+p} = \frac{(-1)^p e^2}{4\pi\varepsilon_0\,(pa)^2}\left[1 - 2\frac{u_{n+p} - u_n}{pa}\right]$$

Le premier terme participe à la cohésion du cristal par sa contribution à la constante de Madelung (*cf.* Ex. n° II. 1) tandis que le 2ème terme représente la force de rappel qu'exerce l'atome n + p sur l'atome n. En identifiant ce 2ème terme à $\beta(u_{n+p} - u_n)$, on obtient l'expression proposée pour β_p.

b) Par substitution des β_p par leur expression dans (1) et en tenant compte de la constante β, on obtient :

$$\omega^2 = \frac{4}{m}(\beta - \beta_1)\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) + \frac{4}{m}\sum_{p>1}\beta_p \sin^2\left(p\frac{ka}{2}\right)$$

ou

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = (1-\sigma)\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) + \sum_{p>1}(-1)^p\frac{\sigma}{(2p)^3}\sin^2 p\frac{ka}{2}. \qquad (2)$$

Quand $k \ll \pi/a$, c'est-à-dire pour les grandes longueurs d'onde (centre de la zone de Brillouin), on peut identifier les sinus et leur angle.

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = \left[1 - \sigma\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4}\ldots\right)\right]\left(\frac{ka}{2}\right)^2$$

On retrouve la série alternée conduisant à la constante de Madelung du cristal $\left(\mathrm{Ln}2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4}\ldots\right)\cdot\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$ ne sera positif que pour $1 - \sigma\mathrm{Ln}2 > 0$; ce qui ne sera le cas que si $\sigma < 1{,}443$.

3°) Dans l'hypothèse inverse, $k \approx \pi/a$(bord de zone de Brillouin) l'expression (2) prend la forme :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = \left[1 + \sigma\sum_{p>1}\frac{(-1)^p}{p^3}\sin^2\left(p\frac{\pi}{2}\right)\right]$$

La sommation Σ est limitée aux termes en p impairs, car les sinus relatifs à p pairs sont nuls et cette sommation est telle que : $\sum = \zeta(3) - \frac{1}{2^3}\zeta(3) = 1{,}05$

Pour que (ω/ω_0) soit positif, il faut que $\sigma < 0{,}95$.

En conclusion, quand σ ($\propto \beta^{-1}a^{-3}$) a une valeur comprise entre $0{,}95 < \sigma < 1{,}443$, ω^2 tend vers zéro (et le réseau est instable) pour une valeur du vecteur d'onde k telle que $0 < k < \pi/a$.

Pour en savoir plus: voir Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys, Les éditions de Physique 1987 et notamment l'article de M. Gerl p. 459-521 et Ex. V. 4.

• Exercice 6 : Anomalie de Kohn

Soit un réseau unidimensionnel constitué d'atomes identiques équidistants de « a ». Il s'agit d'un métal et l'on suppose que, via les électrons de conduction, la constante de rappel qu'exerce l'atome en position n + p sur l'atome en position n est de la forme: $\beta_p = A\frac{\sin pk_0a}{pa}$ dans laquelle A et k_0 sont des constantes. Etablir sous forme d'une série illimitée, la relation de dispersion des phonons $\omega = f(k)$. Sans chercher à effectuer cette sommation, montrer que la dérivée $\partial(\omega^2)/\partial k$ devient infinie pour une valeur particulière de k que l'on déterminera. Donner l'allure de la courbe de dispersion.

Solution :

$$- m\,\omega^2\,\ddot{u}_n = \sum_p \beta_p\,(u_{n+p} + u_{n-p} - 2u_n)$$

Après substitution de β_p par son expression et compte tenu du fait que $u_{n+p} = u_n e^{-ikpa}$, on obtient:

$$\omega^2 = \frac{2A}{m}\sum_{p>0}\frac{\sin(pk_0a)}{pa}(1 - \cos pka)\ ,$$

soit : $\dfrac{\partial(\omega^2)}{\partial k} = \dfrac{2A}{m}\displaystyle\sum_{p>0}\sin pk_0a \cdot \sin pka = \dfrac{A}{m}\sum_{p>0}[\cos p(k_0 - k)a - \cos p(k_0 + k)a]$

$\partial(\omega^2)/\partial k = \infty$ quand $k = \pm k_0$, car l'un des 2 cosinus devient alors unitaire et qu'il faut sommer p de p = 1 à p = ∞.

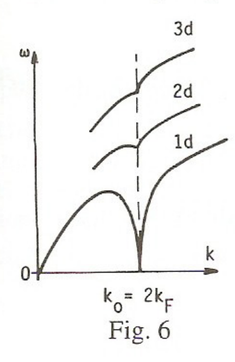


Fig. 6

La courbe de dispersion présente un point de rebroussement pour $\vec{k} = \vec{k_0} \pm \vec{G}$. Son allure est représentée sur la Fig. 6 (d'après la Fig. 4 de l'article de Gerl cité dans l'exercice précédent).

En réalité, la constante k_0 est telle que $\vec{k_0} = 2\vec{k_F}$ ($\vec{k_F}$: vecteur de Fermi, voir ch. IV).

• Exercice 7 : Phonons localisés sur une impureté

Soit un réseau linéaire d'atomes identiques de masse m équidistants de « a ».

a) En se limitant aux interactions entre proches voisins caractérisées par la constante de rappel « β », rappeler la relation de dispersion des phonons longitudinaux et leur vitesse de groupe. Exprimer ces résultats en fonction de a et de la vitesse du son v_s. Quelle est la fréquence maximale de vibration des atomes ν_M quand v_s = 5 000 m/sec.

b) On remplace l'atome situé au milieu de la chaîne par un atome d'impureté de masse m' (m' < m). Ecrire les équations du déplacement u_0 de l'atome d'impureté et du déplacement u_n de l'atome situé à la distance « na » en admettant que la constante de rappel β entre proches voisins est la même quel que soit l'atome considéré.

c) L'atome d'impureté, plus léger, a une fréquence d'oscillation ν'_M plus élevée que ν_M et il entraîne dans son mouvement les atomes voisins. On cherche donc pour ceux-ci un déplacement en forme d'onde amortie: $u_n = u_0 \exp - \alpha|x| \exp i(\omega t - kx)$. Quelle est la valeur de la fréquence ν'_M qui est compatible avec les équations du mouvement quand le vecteur d'onde s'appuie sur la première zone de Brillouin? On vérifiera que, quand m = m', la solution obtenue s'identifie bien à celle établie au paragraphe a.

d) Après avoir évalué numériquement ν'_M et α quand m' = m/2, représenter la position instantanée des atomes en fonction de x.

Solution :

a) En se limitant aux interactions entre premiers voisins et dans le cadre de l'approximation de Hooke, l'équation du déplacement de l'atome en position « n » est :

$$m d^2u_n/dt^2 = \beta\,(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n) \qquad (1).$$

En introduisant la solution sinusoïdale de la forme $u_n = u_0 \exp i\,(\omega t - kx) \approx u_0 \exp i(\omega t - kna)$, on obtient — voir résumé de cours — :

$$\omega = 2\,(\beta/m)^{1/2} \sin\left|\frac{ka}{2}\right|,\ v_g = \partial\omega/\partial k = (\beta a^2/m)^{1/2} \cdot \cos\left(\frac{ka}{2}\right);\ v_s = v_{g_{(k\to 0)}} = (\beta a^2/m)^{1/2};$$

en conséquence: $\omega = (2v_s/a) \cdot \sin(ka/2)$ et $v_g = v_s \cos(ka/2)$.

Application numérique : $\nu_M = v_s/\pi a = 3{,}18.10^{12}$c/sec.

b) A l'équation du mouvement (1) d'un atome quelconque de la chaîne, on doit ajouter l'équation du mouvement de l'impureté soit :

$$m' d^2u_0/dt^2 = \beta\,(u_{-1} + u_1 - 2u_0) \ . \qquad (2)$$

c) On introduit dans (1) et (2) la solution proposée pour k = π/a c'est-à-dire la solution

$$u_n = u_0 \exp -\alpha|x| \ . \exp i(\omega' t - kx)$$

$$\approx u_0 \exp -\alpha|x| \ . \exp i(\omega' t - \frac{\pi}{a} na)$$

$$\approx u_0 . (-1)^n . \exp -\alpha|n|a . \exp i\omega' t,$$

et on obtient les relations (1') et (2'):

(1') : $\omega'^2 = (\beta/m)(2 + e^{-\alpha a} + e^{\alpha a})$, (2') : $\omega'^2 = (\beta/m')(2 + 2e^{-\alpha a})$,

qui ne sont compatibles entre elles que pour les valeurs de $e^{\alpha a}$, solutions de l'équation du second degré: $x^2/2m - [(1/m') - (1/m)]x + (1/2m) - (1/m') = 0$ obtenue en posant $x = e^{\alpha a}$.

Comme une des solutions conduit à $e^{\alpha a} = -1$, la seule solution acceptable correspond à:

$$e^{\alpha a} = \frac{(2m - m')}{m} ; \quad \text{soit } \omega'^2 = \frac{4\beta}{m'} \frac{m}{2m - m'} \ .$$

Quand on pose m = m', on constate que cette solution s'identifie à celle obtenue au paragraphe a) pour le réseau non perturbé en bout de zone de Brillouin, à savoir :

$$e^{\alpha a} = 1 \text{ soit } \alpha = 0,\ \omega' = \omega = (4\beta/m)^{1/2} \text{ et } u = u_0 (-1)^n \exp i\omega t \ .$$

Mathématiquement $e^{\alpha a}$ et ω'^2 doivent être positifs soit m' < 2m mais physiquement il faut qu'il y ait amortissement : $\alpha > 0$ soit $e^{\alpha a} > 1$ ce qui ne peut se produire que pour m' < m. Dans ce cas (m' < m), le rapport ω'/ω sera d'autant grand et la vibration de l'impureté sera d'autant plus localisée que la masse m' sera faible vis-à-vis de la masse m des autres atomes du réseau.

d) Quand m' = m/2, $e^{\alpha a} = 3$, $\nu'_M = \nu_M \cdot 2/\sqrt{3} = 3{,}67.10^{12}$c/sec.

L'élongation correspondante des atomes est représentée sur la figure 7a. En fait l'onde est longitudinale et la position des atomes dans l'espace réel est symbolisée sur la figure 7b.

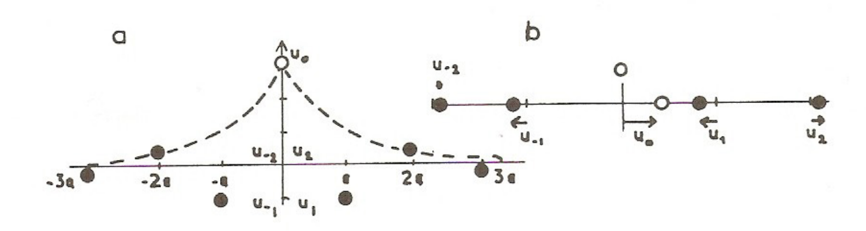
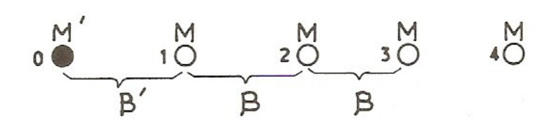


Fig. 7

• Exercice n°8 : Modes acoustiques de surface

On considère une rangée semi-infinie d'atomes équidistants de « a » et numérotés 0, 1, 2, ..., n,.. L'atome de surface (n = 0) a pour masse M' et est soumis à la constante de rappel β' avec son premier voisin (n = 1); les autres atomes de la rangée sont identiques, de masse M et sont soumis à des actions entre premiers voisins dont les constantes de rappel sont β.

a) Ecrire les équations du mouvement des atomes 0, 1 et n (avec n ≥ 2).



b) Pour la chaîne semi infinie, on suppose que les déplacements « u » relatifs à une excitation localisée (mode de surface) obéissent aux relations suivantes :

$$u_0 = Be^{i\omega t}, \qquad u_n = C(-1)^n e^{-kna} e^{i\omega t}$$

dans lesquelles B et C représentent des amplitudes constantes. Que deviennent les équations du mouvement ? Quelle relation entre ka, β'/β et M'/M doit être satisfaite pour que des solutions non triviales (B, C ≠ 0) puissent exister ?

c) Comment se simplifie la relation entre β'/β et M'/M si on remarque que k doit être positif afin que l'onde soit physique et localisée au voisinage de la surface ? Comment se situent les fréquences de ces modes de surface par rapport aux modes de volume correspondants ?

Solution :

a) $M'\ddot{u}_0 = \beta'(u_1 - u_0)$ (1)

$M\ddot{u}_1 = \beta(u_2 - u_1) + \beta'(u_0 - u_1)$ (2)

$M\ddot{u}_n = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$ (3)

b) En introduisant la solution proposée dans l'équation (3) on n'obtient pas le résultat habituel (cf. Exercice III - 3) car l'onde initiale est amortie :

$$\omega^2 = (\beta/M)\,(e^{ka} + e^{-ka} + 2) \quad (3').$$

c) En introduisant les solutions proposées dans les équations (1) et (2) on obtient le système suivant:

$$(\beta' - M'\omega^2)B \quad + \quad \beta' e^{-ka}C \quad = \quad 0 \quad (1')$$

$$\beta' B \quad + \quad e^{-ka}(\beta' + \beta - M\omega^2 + \beta e^{-ka})C \quad = \quad 0 \quad (2')$$

Pour que les équations (1') et (2') admettent pour B et C des solutions non triviales il faut que le déterminant des coefficients soit nul, d'où, en tenant compte de (3') :

$$\left[\beta' - \frac{M'}{M}\beta\,(e^{-ka} + e^{ka} + 2)\right][\beta' - \beta - \beta e^{ka}] - \beta'^2 = 0\,.$$

En posant $e^{ka} = x$, cette condition devient :

$$x^2 + [2 - (\beta'/\beta) - (M/M')\,.\,(\beta'/\beta)]\,x + 1 - (\beta'/\beta) = 0.$$

d) Or pour que l'onde soit physiquement acceptable il faut que k soit positif — ce qui entraîne $x > 1$ et $-C > 1 + \beta$ soit :

$$\frac{\beta'}{\beta} > \frac{4}{2 + (M/M')} \text{ ou bien } \frac{M}{M'} > 4\left(\frac{\beta}{\beta'}\right) - 2\,.$$

Les fréquences correspondantes (3') sont telles que:

$$\omega^2 = (2\beta/m)\,(\text{ch } ka + 1) \geq \omega_M^2$$

dans laquelle ω_M représente la pulsation maximale à laquelle peut vibrer la rangée infinie et homogène $[\omega_M = (4\beta/M)^{1/2}]$.

Ainsi les modes acoustiques de surface ne peuvent exister qu'avec des fréquences supérieures aux modes de volume ce qui ne peut se produire que si la constante de rappel β' relative à l'atome de surface est suffisamment supérieure à celle β relative aux atomes de volume ou bien si la masse M' de cet atome de surface est faible vis-à-vis de l'atome de volume.

On observera les similitudes de raisonnement entre le présent exercice et celui traitant des phonons localisées : Exercice III. 7. Les résultats différent du fait des géométries différents : $m' < m$ (Ex. 7) ; $m' < m/2$ quant $\beta' = \beta$ et $k = \pi/a$, ici. L'essentiel concerne l'existence de modes localisés ayant des fréquences supérieures aux fréquences propres du cristal indéfini quand certaines conditions sont satisfaites.

• Exercice 9 : Vibrations transversales d'un réseau plan

Soit un réseau carré plan de maille « a » formé d'atomes identiques de masse m soumis à la constante de rappel β entre premiers voisins et astreints à se déplacer perpendiculairement au plan du réseau.

a) Etablir l'équation relative au déplacement $u_{\ell m}$ de l'atome appartenant à la $\ell^{\text{ième}}$ colonne et à $m^{\text{ième}}$ ligne.

b) A partir d'une solution de la forme $u = A \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$, déduire la relation de dispersion des phonons transversaux.

c) Représenter les courbes correspondantes dans la direction [10] et [11]. Quelle est la fréquence maximale ν_M de vibration des atomes? Indiquer l'allure des courbes d'isofréquences dans la première zone de Brillouin.

d) A partir des conditions aux limites périodiques — de périodicité « L » suivant x et suivant y — évaluer dans l'espace des k, la densité des modes de vibrations soit g (k) et en déduire la densité des modes g (ν) dans l'espace des fréquences en limitant cette évaluation au domaine de fréquence correspondant à des longueurs d'onde qui sont grandes devant les distances interatomiques.

e) Après avoir évalué les composantes de la vitesse de groupe des phonons, indiquer la méthode qui permettrait d'obtenir g (ν) dans tout l'intervalle des fréquences autorisées. On indiquera simplement le principe de cette méthode sans effectuer les calculs, assez lourds, correspondants.

Solution :

a) En se limitant aux interactions entre les 4 premiers voisins et dans le cadre de l'approximation de Hooke, l'équation du mouvement de l'atome en position ℓ, m est :

$$m\frac{d^2u_{\ell,m}}{dt^2} = \beta\,(u_{\ell+1,m} + u_{\ell-1,m} - 2u_{\ell,m}) + \beta\,(u_{\ell,m+1} + u_{\ell,m-1} - 2u_{\ell,m}) \ .$$

b) En introduisant dans cette équation la solution en forme d'onde progressive

$u_{\ell,m} = A \exp i(\omega t - k_x x - k_y y) \approx A \exp i(\omega t - k_x \ell a - k_y m a)$, on obtient :

$-m\omega^2 u_{\ell,m} = \beta\,[\exp(-ik_x a) + \exp(+ik_x a) - 2]u_{\ell,m} + \beta\,[\exp(-ik_y a) + \exp(+ik_y a) - 2]u_{\ell}$

d'où la relation de dispersion :

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(2 - \cos k_x a - \cos k_y a) \quad \text{soit} \quad \omega^2 = \frac{4\beta}{m}\left(\sin^2\frac{k_x a}{2} + \sin^2\frac{k_y a}{2}\right).$$

c) Le long de l'axe [10] — $k_y = 0$ —, on obtient $\omega^2 = \frac{4\beta}{m}\sin^2\frac{ka}{2}$; ce résultat s'identifie bien à celui obtenu dans le cas d'une rangée d'atomes identiques à partir des mêmes hypothèses simplificatrices et les valeurs de k_x qui ont une signification physique pour les phonons sont comprises dans l'intervalle $-\frac{\pi}{a} \le k_x \le \frac{\pi}{a}$.

Ce qui a été dit pour k_x est aussi valable pour k_y et la région de l'espace des vecteurs d'ondes $\vec{k}\Big|^{k_x}_{k_y}$ pour lequel il existe des solutions indépendantes est limitée à la première zone de Brillouin — voir figure 8a —.

Dans la direction [11]: $k_x = k_y = \frac{|k|}{\sqrt{2}}$ la relation de dispersion devient :

$\omega^2 = (8\beta/m)\sin^2(|k|\,a/2\sqrt{2})$.

La fréquence maximale ν_M atteinte dans cette direction — $\nu_M = \frac{1}{\pi}(2\beta/m)^{1/2}$ — est $\sqrt{2}$ fois plus élevée que celle obtenue en bout de zone de Brillouin dans la direction [10], le module du vecteur d'onde étant lui même $\sqrt{2}$ fois plus grand — $|k| = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} = \frac{\pi\sqrt{2}}{a}$ —.

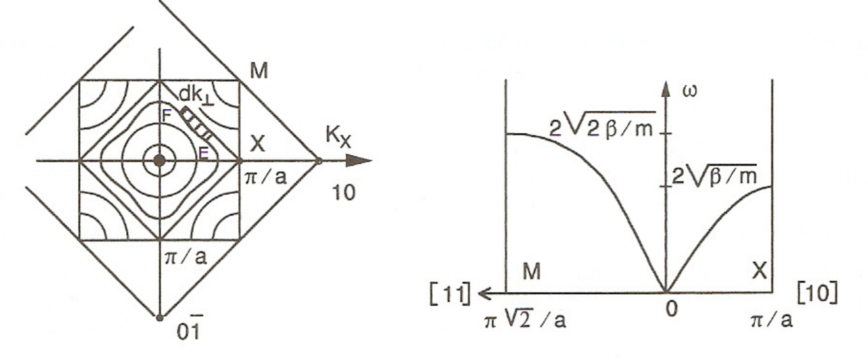


Fig. 8 -1° Zone de Brillouin du réseau carré avec courbes d'isofréquences à gauche et courbes de dispersion à droite.

Pour les longueurs d'ondes qui sont grandes devant les distances interatomiques ($ka \ll 1$) la relation de dispersion se réduit à :

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m}\left[\left(\frac{k_x a}{2}\right)^2 + \left(\frac{k_y a}{2}\right)^2\right] = \left(\frac{\beta}{m}\right) \cdot k^2 a^2$$

et les lignes d'isofréquences autour de l'origine sont quasiment circulaires.

Il n'en est plus de même quand on s'éloigne de l'origine. On observera en particulier sur la figure 8b que, pour la même pulsation $2\,(\beta/m)^{1/2}$, le module de k est $\sqrt{2}$ fois plus court dans la direction [11] que dans la direction [10]. Les lignes d'isofréquence obéissent à la relation générale $\sin^2(k_x a/2) + \sin^2(k_y a/2) = \text{cste}$ avec $-(\pi/a) \le k_x \le (\pi/a)$ et $-(\pi/a) \le k_y \le (\pi/a)$, elles sont schématisées sur la figure 8a. La courbe d'isofréquence particulière relative à $\omega^2 = 4\beta/m$, (cste = 1), est le carré X, X1, X2 X3 car les lignes correspondantes obéissent à $k_x = \pi/a \pm k_y$. On trouvera une situation analogue pour les courbes d'isoénergie d'électrons non libres engagés dans un réseau carré (voir Fig. 2b Ex. V 2).

d) Les conditions cycliques (Born, von Karman) s'écrivent $u(x,y) = u(x + L,y)$ et $u(x,y) = u\,(x,y + L)$ ce qui, par substitution dans l'expression de l'onde — voir question b — impose pour k_x et k_y un pas de variation de $2\pi/L$ car $\exp -(ik_xL) = 1$ et $\exp -(i\,k_yL) = 1$.

Chaque mode de vibration est symbolisé à l'intérieur de la première zone de Brillouin par un point d'abscisse $(2\pi n/L)$ et d'ordonnée $(2\pi m/L)$ avec m, n entiers tels que $-L/a \le m,n \le L/a$.

Le produit par dk de la densité des modes dans l'espace des k, soit g (k).dk, correspond au nombre des points représentatifs contenus dans la couronne circulaire de rayon intérieur k et de rayon extérieur k + dk — voir figure 9a —.

• Pour $|k| \le \dfrac{\pi}{a}$, $g\,(k) = \dfrac{L^2}{2\pi}|k|$ car $g\,(k)dk = \dfrac{2\pi k dk}{\left(\dfrac{2\pi}{L}\right)^2} = \dfrac{\to \text{aire de la couronne}}{\to \text{surface occupée par 1 mode}}$

• Pour $\dfrac{\pi}{a} < |k| \le \dfrac{\pi\sqrt{2}}{a}$, $g(k) = \dfrac{L^2}{\pi^2}|k|$ arc $\cos\dfrac{2\pi\,[k^2 - (\pi^2/a^2)\,]^{1/2}}{ak^2}$

— en tenant compte de la longueur de l'arc $\overset{\frown}{CD}$ tel que :

$$\overset{\frown}{CD} = k \text{ arc } \cos\left[\frac{2\pi}{ak^2} \cdot \left(k^2 - \frac{\pi^2}{a^2}\right)^{1/2}\right] \text{—.}$$

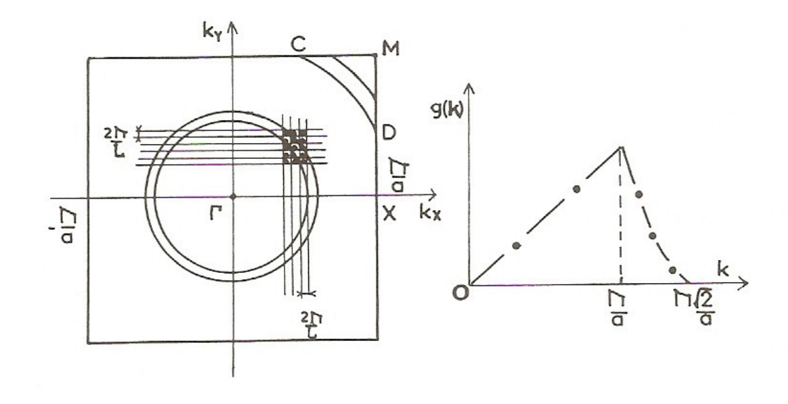


Fig. 9a Fig. 9b

Pour les grandes longueurs d'onde, les courbes d'isofréquences sont circulaires la relation de dispersion se réduit à : $\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\beta a^2}{m}\right)^{1/2} \cdot |k|$; $g(\nu)\, d\nu = g(k)\,|dk| = \frac{L^2}{2\pi}|k||dk|$, soit $g(\nu) = L^2 \frac{2\pi\nu}{(\beta a^2/m)}$.

La courbe g(k) est representée sur la Fig . 9b, la courbe g(ν) ne suit la même évolution linéaire (en ν) que pour $k \ll \pi/a$.

e) En différenciant la relation de dispersion (b), on obtient les composantes de la vitesse de groupe $\vec{v}_g$

$$\vec{v}_g = \overrightarrow{\nabla_k \omega} = \begin{cases} \partial\omega/\partial k_x = (\beta a/m\omega)\sin k_x a \\ \partial\omega/\partial k_y = (\beta a/m\omega)\sin k_y a \end{cases}.$$

Pour évaluer de façon exacte la densité des modes de vibration g (ν), il faut au préalable évaluer le nombre de modes contenus dans l'aire $d\vec{s}\wedge\vec{k}_\perp$ (voir figure. 8) dans laquelle $\overrightarrow{ds}$ représente l'élément d'arc (à 2d) $\widehat{EF}$ mesuré sur la courbe d'isofréquence $\nu = \nu_0$. — voir Fig. 14 Ex. 19 —.

En intégrant dans le long de la courbe compléte, on obtient :

$$g(\nu_0)\, d\nu_0 = \left(\frac{1}{2\pi/L}\right)^2 \oint ds \cdot dk_\perp = \frac{L^2}{4\pi^2}\oint \frac{ds}{|v_g|} 2\pi d\nu,$$

formule qui est l'application à 2 dimensions (Ex. III. 19) de l'expression générale de la densité des modes. En explicitant les termes en coordonnées rectangulaires on obtient

$$g(\nu_0)\, d\nu_0 = \frac{L^2}{2\pi} d\nu_0 \int_{\nu = \nu_0} \frac{\sqrt{(dk_x)^2 + (dk_y)^2}}{\left[\left(\frac{\partial\omega}{\partial k_x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\omega}{\partial k_y}\right)^2\right]^{1/2}},$$

soit, en différenciant la relation de dispersion — $2m\omega d\omega = 2\beta a\,(\sin k_x a . dk_x + \sin k_y a . dk_y) = 0$ — :

$$g(\nu_0) = \frac{L^2 m \nu_0}{\beta a} \oint \frac{dk_x}{\sin k_y a}.$$

La résolution de l'intégrale entraîne des calculs assez lourds dans le cas général; on pourra se limiter à sa résolution dans l'hypothèse des grandes longueurs d'onde ($\int = (2\pi/a)$) et vérifier que le résultat atteint est bien identique à celui déjà obtenu à la question d.

(... Ex. III 18, IV 14, V 2)

• Exercice 10 : Absorption optique de cristaux ioniques dans l'infrarouge

Dans les cristaux ioniques, l'évaluation de la fréquence de résonance des ions (branche TO à k = 0) conduit à la relation :

$$\omega^2 = 2\beta/\mu \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \text{ (voir R. de C.)}$$

dans laquelle la force de rappel βr_0 peut être identifiée à la force de Coulomb s'exerçant entre deux ions consécutifs distants de r_0.

En utilisant ce schéma simplifié, évaluer numériquement la longueur d'onde d'absorption de $Na^+ Cl^-$ et de $Zn^{2+} S^{2-}$ dans l'infrarouge et comparer aux valeurs expérimentales :

$\lambda(NaCl) = 61 \mu m$ et $\lambda(ZnS) = 35\ \mu m$.

M(Cl) = 35,5; m(Na) = 23; M(Zn) = 65,4; m(S) = 32 ; $r_0(NaCl) = 2{,}815$ Å ; $r_0(ZnS) = 2{,}34$ Å ; (cf. Figures I. le et c).

$(e, \varepsilon_0, c, \mathcal{N})$

Solution :

La force de rappel, F, entre deux ions est $F \approx \beta r_0$ et la force de Coulomb $F = Z^2 q^2 / 4\pi\varepsilon_0 r_0^2$. Dans cette dernière Zq correspond à la charge de chaque ion. Il est aisé d'en déduire numériquement β :

$\beta(NaCl) = 10$ N/m avec Z = 1; $\beta(ZnS) = 72$N/m avec Z = 2. La longueur d'onde d'absorption optique corrrespond à $\lambda = c/\nu$ dans laquelle la fréquence optique d'absorption coïncide avec la fréquence de résonance des ions $\nu = \omega/2\pi$.

$\lambda(NaCl) = 64\mu m$; $\lambda(ZnS) = 29{,}7\mu m$.

Remarque :

On peut s'étonner d'un accord aussi bon entre les résultats du modèle grossier proposé ici et ceux de l'expérience. Le calcul plus rigoureux de la force de rappel entre les ions fait intervenir la constante de Madelung et la force de répulsion dont les effets se compensent partiellement.

Un calcul rigoureux suivrait la démarche adoptée pour Cs Cl (Pb. n°3) en utilisant les résultats préliminaires obtenus dans le problème II. 2.

On retiendra surtout les grandes tendances : la fréquence de résonance des ions est proportionnelle à $\sqrt{\beta/\mu}$ avec un coefficient β qui varie comme r_0^{-3}. Elle sera donc d'autant plus élevée que les ions seront rapprochés et légers à savoir des ions de faible numéro atomique. Cette tendance lourde est confirmée par les résultats expérimentaux suivants (H. Bube p. 32 [4]):

cristaux	Li H	Li F	Li Cl	Li Br	K Br	Cs Cl	Cs I	Tl Br
$\lambda(\mu m)$	17	33	53	63	88	100	158	233

La fréquence de résonance est aussi d'autant plus élevée que la charge portée par les ions l'est, ce qui explique que les longueurs d'onde d'absorption de MgO($\lambda = 25\mu m$) et de ZnS soient respect. plus courte et comparable à celle de LiF.

• Exercice 11 : Chaleur spécifique d'un réseau linéaire

Soit un réseau linéaire constitué de N atomes identiques équidistants de « a ».

a) Quelle est, dans un tel réseau, la densité des vibrations dans l'espace des k — soit g(k) — pour le seul mode longitudinal possible.

b) En supposant que la relation de dispersion des phonons puisse être convenablement décrite (approximation de Debye) par la relation $\omega = v_s|k|$ (v_s = vitesse du son), en déduire la densité des vibrations dans l'espace des ν, soit $g(\nu)$. Préciser la valeur maximale de la fréquence de vibration ν_D des atomes d'un tel réseau — ν_D fréquence de Debye —.

c) Donner sous forme d'intégrale définie l'expression de l'énergie interne dûe à ces vibrations du réseau et en déduire le comportement de la chaleur spécifique du réseau linéaire à haute ($k_BT >> h\nu_D$) et basse température ($k_BT << h\nu_D$).

Application : Avec a = 3Å et v_s = 3000 m/sec., évaluer numériquement la température de Debye θ_D (telle que $h\nu_D = k_B\theta_D$) et la chaleur spécifique de vibration atomique à 10°K.

N.B.: On utilisera indifféremment les conditions aux limites fixes ou celles de Born von Karman, mais dans ce dernier cas, on tiendra compte du fait que le vecteur d'onde k peut être < 0 ou > 0. Utiliser F1.

(h, k_B, e).

Solution :

a) Les ondes de vibrations atomiques sont de la forme:

$$u(x) = A \exp . i(\omega t - kx).$$

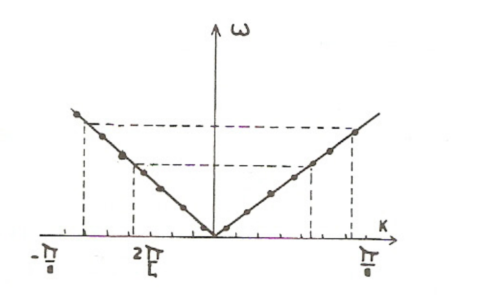
• Si on utilise les conditions cycliques de Born von Karman, on doit avoir u(x) = u(x + L) soit exp. ikL = 1 et les valeurs discrètes de k sont telles que $k = (2\pi/L)\, n$. Le pas de variations de k est de $2\pi/L$ dans l'intervalle $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ (1° zone de Brillouin) et les ondes correspondantes sont progressives.

• Si on utilise les conditions aux limites fixes: u(0) = 0 et u(L) = 0, la première des conditions impose d'associer à l'onde incidente A exp. i(ωt – kx) une onde réfléchie B exp. i(ωt + kx) telle que A = –B; l'onde résultante: A exp. i(ωt – kx) – A exp. i(ωt + kx) = –2Ai sin.kx exp. iωt, est stationnaire: ce n'est autre que la résultante de 2 ondes progressives de vecteur d'onde de même module mais qui se propagent en sens inverse (voir remarque finale). Les valeurs possibles de k sont donc positives $0 \leq k \leq \pi/a$ et le pas de variation est donnée par : u(L) = 0 (2^d cond.), soit sin.kL = 0 d'où $k = n\pi/L$.

Dans la deuxième hypothèse, $g(k) = L/\pi$ avec $0 \leq k \leq \pi/a$ alors que dans la première hypothèse $g(k) = \dfrac{L}{2\pi}$ avec $-\dfrac{\pi}{a} \leq k \leq \dfrac{\pi}{a}$ mais dans les deux cas, le nombre de valeurs possibles pour k est égal à $\dfrac{L}{a} = N$ (nombre total d'atomes contenus dans L).

b) On a $g(\omega)\, d\omega = g(k)\, dk$ soit, dans les deux cas (voir fig. 10) $g(\omega) = \dfrac{1}{v_s} \cdot \dfrac{Na}{\pi}$ d'où

$$g(\nu) = \frac{2Na}{v_s}.$$



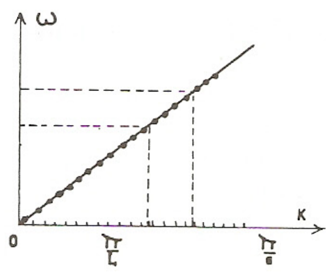


Fig. 10 : Conditions cycliques et conditions aux limites fixes.

La fréquence de Debye d'un tel réseau est telle que $\int_0^{\nu_D} g(\nu)\, d\nu = N$ soit $\nu_D = \frac{v_s}{2a}$.

c) L'énergie interne U due aux vibrations longitudinales du réseau est telle que :

$$U = \int_0^{\nu_D} g(\nu)\left(\overline{n(\nu)} + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu d\nu \text{ avec } \overline{n(\nu)} = \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$$

d'où, en négligeant le demi-quantum qui n'intervient pas dans l'évaluation de la chaleur spécifique : $U = \frac{2Na}{v_s}\int_0^{\nu_D} \frac{h\nu d\nu}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$.

A haute température: $k_B T >> h\nu_D$, $e^{h\nu/k_B T} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \ldots$ et $U = \frac{2Na}{v_s} k_B T \int_0^{\nu_D} d\nu = Nk_B T$.

On retrouve bien la limite classique $k_B T$ [$\frac{kT}{2}$ énergie cinétique + $\frac{kT}{2}$ énergie potentielle par oscillateur et par degré de liberté : 1] et $C_v = Nk_B$.

A basse température $k_B T << h\nu_D$: soit $\int_0^{\nu_D} \approx \int_0^{\infty}$; en posant $\frac{h\nu}{k_B T} = x$, on obtient :

$$U = \frac{2Na}{v_s}\frac{(k_B T)^2}{h}\int_0^{\infty}\frac{xdx}{e^x - 1} = \frac{Na}{v_s}\frac{\pi^2}{3}\frac{(k_B T)^2}{h} \text{ soit: } C_v = \frac{2\pi^2 Na}{3\ v_s} \cdot \frac{k_B^2}{h} T.$$

Si on fait intervenir la température de Debye θ_D telle que $k_B\theta_D = h\nu_D = \frac{hv_s}{2a}$ on obtient :

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} Nk_B \frac{T}{\theta_D} \qquad \left(U = \frac{\pi^2}{6} Nk_B \frac{T^2}{\theta_D}\right).$$

Dans le cas d'un réseau linéaire, la variation de C_v à basse température est en $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^1$ alors qu'elle est en $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$ pour un réseau à 2 dimensions, et en $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ pour un réseau à 3 dimensions — Voir paragraphe d de l'exercice n° 18—.

Numériquement $\theta_D = \frac{h}{k_B} \cdot \frac{v_s}{2a} = 239^{\circ K}$,

A 10°K, $\frac{C_v}{N} = 0,138 k_B = 0,19 \cdot 10^{-23} J/deg = 0,12 \cdot 10^{-4} eV/deg$.

Les expressions de C_V et U ne concernent qu'une polarisation, L. Elles doivent être multipliées par 3 si on prend en compte 2 vibrations T et une L.

Remarque finale: Les conditions aux limites fixes imposent $k = \frac{n\pi}{L}$ soit $\lambda = \frac{2L}{n}$ ce qui n'est autre que la condition de résonance d'une corde vibrante pincée en O et en L et, comme on néglige la dispersion $\left(\frac{\partial\omega}{\partial k} = v_s = Cste\right)$, les fréquences possibles de vibration obéissent à $\nu_n = n\frac{v_s}{2L}$. S'il y a identité absolue entre le problème des cordes vibrantes et la question du présent exercice, il y a analogie étroite avec la quantification des fréquences d'une onde électromagnétique emprisonnée entre deux miroirs parallèles distants de L et avec le problème de l'électron libre enfermé dans une cuvette de potentiel linéaire à bords infinis. Dans ce dernier cas, la densité g (k) est identique à celle établie en a) mais la relation de dispersion étant différente $\left(E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)$ la densité g (E) sera différente. — Voir Ex. IV. 11 et 14. En outre pour les électrons, on inclut généralement le facteur 2, lié à leur spin, dans g (E).

La variation discrète des vecteurs d'ondes de vibrations des atomes qui est imposée par les conditions aux limites d'un cristal à 3 d trouve aussi sa correspondance dans le problème de l'électron libre enfermé dans le même cristal ainsi que dans l'étude des longueurs d'onde de résonance des ondes OEM d'une cavité parallélipipèdique avec la variation discrète concomitante des fréquences de résonance. Il faut toutefois, préciser que ce n'est pas cette quantification imposée par des conditions aux limites classiques qui justifie l'appellation de « phonons » donnée aux vibrations du réseau — pas plus que la notion de photon n'est associée à la quantification des fréquences des O E M dans une cavité rectangulaire — mais que c'est la quantification de l'énergie de vibration telle qu'elle apparaît, par exemple, dans le calcul de la chaleur spécifique — paragraphe c, voir aussi exercices III-20 et III-21 — qui justifie cette appellation.

Autrement dit, dans l'expression d'une onde acoustique (électronique ou lumineuse) de la forme A exp i (ωt - kx) la notion de phonon (photon) est associée au fait que l'énergie de l'onde AA* est proportionnelle à nhν (au1/2 quantum près, pour les phonons).

• Exercice 12 : Chaleur spécifique d'un cristal ionique linéaire

On considère à nouveau (c.f. Ex. III-2) la rangée formée par 2 N ions de charges alternativement égales à ± q et équidistants de R_0 à l'équilibre. En assimilant la relation de dispersion des phonons acoustiques longitudinaux au modèle de Debye: $\omega = v_s.k$ et la dispersion des phonons optiques longitudinaux au modèle de Einstein avec $\nu_{optique} = \nu_E = Cste$, établir l'expression de la chaleur spécifique d'un tel réseau à haute et basse température, pour la seule polarisation longitudinale.

Application numérique : Calculer la chaleur spécifique du cristal considéré après avoir évalué numériquement les températures de Debye θ_D et d'Einstein θ_E et explicité la contribution respective (par paire d'ions) des phonons optiques et acoustiques à 20°K avec $h\nu_D = k_B\theta_D$ et $h\nu_E = k_B\theta_E$, $R_0 \approx 3$ Å, $\nu_E = 9{,}5.10^{12}$c/sec, $v_s = 8.800$m/sec. Utiliser F1.

(h, k_B, e)

Solution :

On assimile les courbes de dispersion des branches acoustique et optique telles qu'elles ont été établies dans la solution de l'exercice III-2 aux courbes représentées ci-dessous.

Pour chacune des branches (acoustique et optique) la densité d'état dans l'espace des k est, en utilisant les conditions aux limites périodiques, $g(k) = \frac{L}{2\pi} = \frac{2NR_0}{2\pi}$ avec $-\frac{\pi}{2R_0} \leq k \leq \frac{\pi}{2R_0}$ (voir exercice précédent). On vérifie bien que le nombre d'oscillateurs par branche est :

$$\frac{\pi/R_0}{2\pi/2NR_0} = N \text{ -nombre de paires d'ions contenus dans la chaîne.}$$

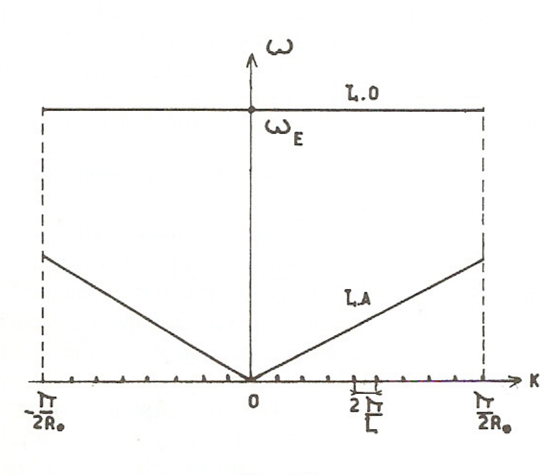


Fig. 11

a) Chaleur spécifique associée à la branche acoustique: en reprenant, pas à pas, la démonstration de l'exercice précédent, on obtient : $C_{VA} = \frac{\pi^2}{3} N k_B \frac{T}{\theta_D}$ à basse température et $C_{VA} = N k_B T$ à haute température.

b) Chaleur spécifique associée à la branche optique :

N oscillateurs ont la fréquence ν_E, l'énergie totale des vibrations correspondantes, en négligeant le demi-quantum, est: $U_0 = N.h\nu_E \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_E}{k_B T}\right) - 1}$.

La limite à haute température, $\left(e^{\frac{h\nu_E}{k_B T}} \cong 1 + \frac{h\nu_E}{k_B T} + \ldots\right)$ est $E_0 = N k_B T$, alors qu'à basse température ($e^{\frac{h\nu_E}{k_B T}} >> 1$), $E_0 = N h\nu_E e^{-\frac{\theta_E}{T}}$ d'où $C_{VO} = N k_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_E}{T}}$

c) Au total on obtient :

— à basse température $k_B T << h\nu_D, h\nu_E$; $C_V = N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} + \frac{\theta_E^2}{T^2} e^{-\frac{\theta_E}{T}}\right)$

— à haute température $C_V = 2 N k_B$ soit $2\ k_B$ par paire d'ions.

A.N.: $\theta_E = \frac{h\nu_E}{k_B} = 456\ °K$, $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B} = \frac{h\nu_s}{4 k_B R_0} = 352\ °K$

A 20 °K, les contributions respectives des phonons acoustiques et optiques à la chaleur spécifique d'une paire d'ions sont $0{,}48.10^{-4}$ eV/° et $2{,}5.10^{-7}$ eV/°. Comme on pouvait le prévoir, la chaleur spécifique à basse température est uniquement due à l'excitation des phonons acoustiques alors que ces deux contributions ont le même poids à haute température. On a limité l'étude aux seules vibrations longitudinales et les expressions de U et C_V doivent être x 3 pour la prise en compte des trois polarisations : 2 T + 1 L.

• Exercice 13 : Vibrations des atomes d'un métal alcalin. Température d'Einstein du sodium

On peut imaginer un modèle grossier pour les forces de rappel s'exerçant sur les atomes d'un métal alcalin en considérant qu'il s'agit d'un réseau d'ions (+ e, M) immergés dans la « mer » des électrons de conduction (– e libres). Ces ions sont à l'équilibre quand ils sont aux nœuds du réseau. Si un ion s'écarte de la distance « u », la force de rappel qui tendra à le ramener à l'équilibre sera en grande partie due à la charge électronique contenue dans la sphère de rayon u et centrée sur la position d'équilibre (u << a; « a » maille du réseau cristallin des alcalins qui sont tous cubiques centrés ; chaque atome libérant un électron uniformément distribué dans le cristal).

1°) Donner l'expression de la constante de rappel β en fonction des données « e » et « a ».

2°) En déduire la fréquence d'oscillation d'un ion.

Application numérique au cas du sodium (M = 29; a = 4,22Å).

Comparer le résultat obtenu à la fréquence maximale des ondes acoustiques obtenue expérimentalement : $\nu = 3{,}8\ 10^{12}$ Hz.

3°) Dans le modèle décrit ci-dessus, les atomes vibrent indépendamment les uns des autres; la densité des modes est donc conforme au modèle d'Einstein.

Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la température d'Einstein θ_E du sodium.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de la température de Debye : $\theta_D\,(\mathrm{Na}) \approx 160°\mathrm{K}$

(e, ε, $\mathcal{N}$)

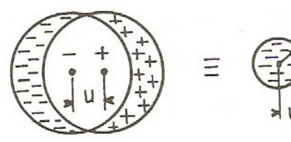


Fig.

Solution :

1°) La concentration atomique (et donc électronique) est $n = 2/a^3$.

Le champ électrique créé par le gaz d'électrons de conduction à la distance u est (Théorème de Gauss) :

$$\vec{E}_r = \frac{\rho}{3\varepsilon_0}\vec{u} \text{ avec } \rho = -ne$$

En identifiant la force de Coulomb avec la force de rappel, on obtient :

$$\frac{-ne^2}{3\varepsilon_0}u = -\beta u\ ; \qquad \beta = \frac{2e^2}{3\varepsilon_0 a^3}.$$

2°) $\omega = \sqrt{\dfrac{\beta}{M}}$ puisqu'il s'agit d'un oscillateur harmonique non couplé. $\beta = 26$ N/m ;

$\nu_E = 3{,}7\ 10^{12}$ Hz. L'accord avec les résultats expérimentaux est remarquablement bon.

3°) $h\nu_E = k_B\theta_E\ ;\ \theta_E = \dfrac{\hbar}{k_B}\sqrt{\dfrac{2\cdot e^3}{3\varepsilon_0 M a^3}} = 178°\mathrm{K}$

En fait l'accord entre la valeur de θ_E calculée et la valeur expérimentale de θ_D (160°K) ne peut être que fortuit, compte tenu des hypothèses sous-tendant la signification de ces 2 températures (car $\theta_E \approx \theta_D/\sqrt{3}$. Cf Ex. III 21).

Le résultat le plus remarquable est que le modèle rustique (développé dans l'énoncé) de force de rappel ne doit pas être si mauvais puisqu'il conduit à des valeurs parfaitement compatibles avec les résultats expérimentaux.

• Exercice 14 : Vecteur d'onde et température de Debye dans des réseaux monoatomiques à 1, 2 et 3 dimensions

On considère successivement les réseaux suivants: α) un réseau linéaire de maille a; β) un réseau bidimensionnel rectangle centré (axb); γ) un réseau cubique centré de maille a. Le motif est dans chaque cas constitué d'une seule espèce d'atome placé aux nœuds du réseau.

1°) Sachant que chaque cellule de l'espace des k ne peut recevoir qu'un oscillateur (pour un mode de vibration L ou T), que l'on remplit les cellules en commençant par celles qui correspondent aux plus petits vecteurs d'onde et que, quand on a fini le remplissage on a atteint le vecteur d'onde k_D (de Debye), donner les expressions de k_D pour les 3 réseaux considérés. On utilisera les conditions aux limites périodiques.

2°) Dans le cas du réseau β, représenter le réseau réciproque, la 1ère zone de Brillouin ainsi que la limite du remplissage définie par k_D (voir ci-dessus). On prendra a = 3 Å et b = 4 Å . Même question dans l'hypothèse α.

3°) La vitesse du son dans ces 3 réseaux, v_s, étant par ailleurs connue, établir dans chaque cas les expressions de la fréquence et de la température de Debye : ν_D et θ_D.

Solution :

1°) En utilisant les conditions cycliques, la dimension des cellules de l'espace de k sera $2\pi/L_x$, $2\pi/L_y$, $2\pi/L_z$. On doit distribuer à l'intérieur de ces cellules respectivement L_x/a oscillateurs (α); $2L_xL_y/ab$ oscillateurs (β); $2L_xL_yL_z/a^3$ oscillateurs (γ) à raison d'un oscillateur par cellule.

Il résulte que k_D sera tel que :

α) $2k_D = \frac{L_x}{a} \times \frac{2\pi}{L_x} = \frac{2\pi}{a}$; $\quad k_D = \frac{\pi}{a}$. Voir Fig. 12a

β) $\pi k_D^2 = \frac{2L_xL_y}{ab} \times \frac{2\pi}{L_x} \times \frac{2\pi}{L_y}$; $\quad k_D = \left(\frac{8\pi}{ab}\right)^{1/2}$

γ) $\frac{4\pi}{3}k_D^3 = \frac{2L_xL_yL_z}{a^3} \cdot \frac{8\pi^3}{L_xL_yL_z}$; $\quad k_D = \frac{(12\pi^2)^{1/3}}{a}$

Le résultat α était prévisible puisque la première zone de Brillouin contient tous les oscillateurs du cristal. Les résultats β et γ incluent le fait qu'il y a 2 atomes dans chacune des mailles considérées.

Les résultats auraient pu être exprimés en fonction des concentrations atomiques linéaire, surfacique ou volumique respectivement. Voir tableau Ex. III n° 18.

2°) Dans l'hypothèse β, la construction du réseau réciproque a déjà fait l'objet de l'Ex. I. 19 — voir aussi, ici Fig. 12 —.

La superficie délimitée par la circonférence de Debye est identique à celle de la 1ère zone de Brillouin mais la forme est différente car la 1ère n'est pas affectée par le réseau cristallin (et n'est uniquement fonction que de la concentration atomique).

C'est aussi le cas à 3d.

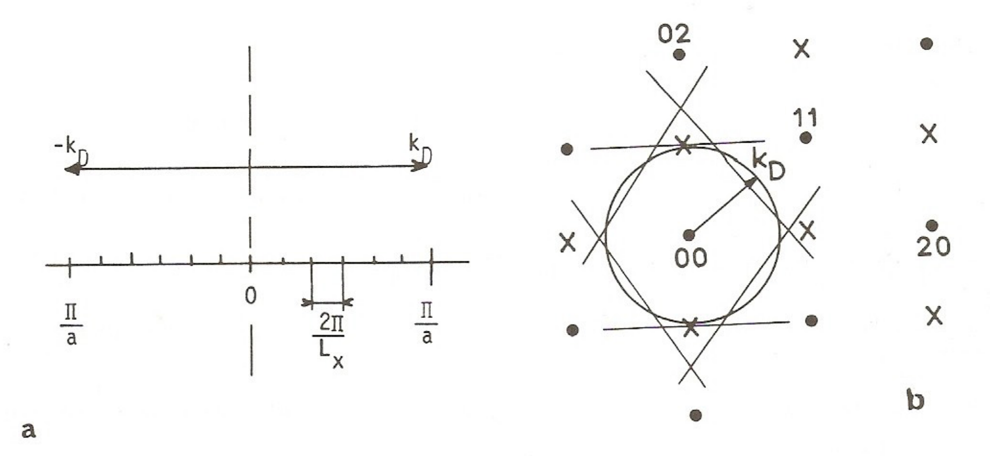


Fig. 12

3°) Le modèle de Debye repose sur une courbe de dispersion de la forme $\omega = v_s k$ soit

$\nu_D = v_s k/2\pi$. En outre, $h\nu_D = k\theta_D$.

En conséquence:

α) $\nu_D = v_s/2a$

β) $\nu_D = v_s\sqrt{2/\pi ab}$

γ) $\nu_D = v_s(3/2\pi)^{1/3}/a$

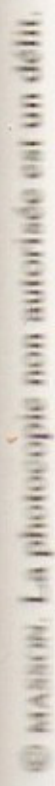
On observera que ces résultats sont compatibles avec ceux donnés dans le tableau de l'Ex. III. 18 (en tenant compte des 2 atomes par maille ab (β) et dans le volume a^3 (γ)).

Remarques : 1°) La démarche adoptée ici sera reprise point par point pour déterminer le vecteur d'onde de Fermi k_F des électrons libres (ch. IV). La seule différence concerne le fait que chaque cellule pourra recevoir 2 électrons (↑↓) au lieu, ici, d'un oscillateur (associé à un nombre de phonons fonction de T). Il en résultera que le nombre de cellules occupées par les électrons d'un élément monovalent ($1e^-$/at) sera 2 fois plus faible qu'ici.

2°) La méthode développée dans cet exercice permet d'accéder rapidement à un ordre de grandeur de θ_D pour un solide donné et en déduire ultérieurement les propriétés thermiques de ce solide. Il suffit pour cela de connaître la vitesse du son (accessible soit directement soit à l'aide des constantes élastiques macroscopiques ou la constante de rappel microscopique).

• Exercice 15 : Chaleur spécifique à 2 températures différentes

A 300 K la chaleur spécifique du réseau, C_V, d'un élément donné est de 20 J/mole.deg. A l'aide de la courbe $C_V = f(T)$ (représentée dans le R. de C.), donner la température de Debye de cet élément et la chaleur spécifique d'un cm^3 de cet élément à 150 K, en considérant que sa densité atomique est $N = 5\ 10^{22}\ cm^{-3}$. ($\mathcal{N}$)



Solution :

Graphiquement, 20 J/mole.deg. correspond à $\frac{T}{\theta_D} \approx 0,45$ d'où $\theta_D = 666$ K.

A 150 K, $C_V \approx 11,3$ J/mole.deg., soit (en multipliant par $N/\mathcal{N}$), $C_V = 0,94$ J.cm$^{-3} \cdot$ deg^{-1}.

• Exercice 16 : Températures de Debye du germanium

Evaluer la température de Debye du germanium à partir de sa chaleur spécifique mesurée à 3,23K soit $C_V = 12,5\ 10^{-4}$J/mole.deg.

Comparer le résultat à celui que l'on peut déduire de l'évaluation de la vitesse moyenne du son $v_s = 3,75\ \ 10^3\,(m/s)$. La densité atomique de Ge est de $N \cong 4,42\ \ 10^{22}$cm^{-3}

$(\mathcal{N}, k_B, h)$

Solution :

A 3,23 K on se trouve dans la région où C_V varie en T^3.

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5}\mathcal{N}k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 1941\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 12,5\ 10^{-4}\text{soit}\ \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 0,643\ 10^{-6}$$

$$\theta_D = 374 \text{ K}$$

Pour évaluer θ_D à l'aide de la vitesse du son, on exprime successivement $k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$, puis $\nu_D = v_s k_D/2\pi$ et enfin $\theta_D = h\nu_D/k_B$.

$$k_D = 1,378.10^{10}\ \text{m}^{-1},\ \nu_D = 8,22\ 10^{12}\text{c.s}^{-1};\ \theta_D = 394 \text{ K.}$$

Pour la discussion des écarts entre ces 2 évaluations voir le commentaire du problème n°4.

• Exercice 17 : Densité d'états et chaleur spécifique d'un réseau monoatomique unidimensionnel : évaluation à partir de la relation de dispersion

Soit une rangée de N atomes identiques de masse m, équidistants de « a ».

a) En se limitant aux actions entre premiers voisins (constante de rappel β), donner l'expression de la relation de dispersion des vibrations acoustiques longitudinales susceptibles de se propager le long de la chaîne.

Quelle est, en fonction de v_s et de « a », la fréquence maximale ν_m de vibration des atomes? Comparer la valeur obtenue avec celle, ν_D, déduite du modèle de Debye.

b) Etablir l'expression de la densité d'état g (ν) correspondante.

c) Ecrire les expressions de l'énergie interne U et de la capacité calorifique C_v ; préciser les limites vers lesquelles elles tendent à haute température ($h\nu_m \ll k_B T$).

d) Quelle est l'évolution de C_v à basse température? Comparer le résultat obtenu à celui que l'on peut déduire du modèle de Debye — cf. Ex. III-11. On utilisera F1 et éventuellement F3.

Solution :

a) L'équation du mouvement du $n^{ième}$ atome obéit à la relation

$$m\frac{d^2u_n}{dt^2} = \beta\,(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)\ .$$

A partir de solutions de la forme: $u_n = A \exp i(\omega t - kx) \approx \exp i(\omega t - k.na)$, on obtient : $\omega = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2}\sin\left|\frac{ka}{2}\right|$ et $\nu_m = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2}$.

La vitesse du son v_s est telle que $v_s = (\partial\omega/\partial k)_{k\to 0} = (\beta a^2/m)^{1/2}$ soit $\nu_m = v_s/\pi a$ alors que le modèle de Debye ($\omega = v_s k$) conduirait à $\nu_D = v_s/2a$ (cf. Exercice III-11).

b) La densité d'états $g(\nu)$ est donnée par $g(\nu)d\nu = g(k)\,dk$ avec $g(k) = L/\pi = Na/\pi$ (cf. exercice III-11) et $\nu = \nu_m \sin(|k|\,a/2)$ soit :

$$g(\nu) = 2N/\pi(\nu_m^2 - \nu^2)^{1/2}\ .$$

L'évolution correspondante est représentée (traits pleins) sur la figure 13 avec, à titre de comparaison (en tirets), la densité d'états déduite du modèle de Debye. On observera que, dans les deux cas, l'ordonnée à l'origine — $g(0) = 2L/v_s$ — ainsi que les aires en dessous de $g(\nu)$ et $g_D(\nu)$ sont les mêmes car $\int_0^{\nu_D} g_D(\nu)\,d\nu = \int_0^{\nu_m} g(\nu)\,d\nu = N$, (le nombre d'oscillateurs de la chaîne).

c) L'énergie de vibration U du solide unidimensionnel correspond à :

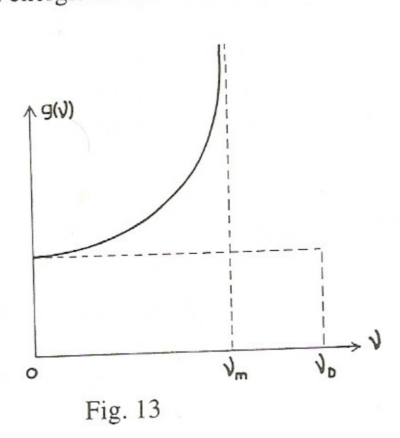


Fig. 13

$$U = \int_0^{\nu_m} g(\nu)\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)h\nu\ d\nu$$

avec $\bar{n} = \frac{1}{e^{(h\nu/k_BT)} - 1}$ et sa capacité calorifique C_V correspond à $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

A haute température: $h\nu \le h\nu_m \ll k_BT$ soit $\bar{n} \approx k_BT/h\nu$.

$U = k_BT\int_0^{\nu_m} g(\nu)\,d\nu = Nk_BT$ (en négligeant le demi-quantum), $C = Nk_B$.

Ces valeurs correspondent à la limite classique (loi de Dulong et Petit pour un solide unidimensionnel) et sont indépendantes de la forme particulière de la densité d'états adoptée puisque la norme de cette densité d'états donnera toujours N.

d) A basse température: $k_BT \ll h\nu_m$ soit $\int_0^{\nu_m} \approx \int_0^{\infty}$, d'où, en posant $h\nu/k_BT = x$:

Solution :

En utilisant les conditions aux limites périodiques, nous obtenons :

$u_{n,\ell} = u_{(n+N),\ell} = u_{n,\ell+N}$ soit $\exp.i(\omega t - k_x na - k_y \ell a) =$

$\exp.i\{\omega t - k_x (n + N)a - k_y \ell a\} = \exp.i\{\omega t - k_x na - k_y (\ell + N)a\}$,

d'où $k_x, k_y = \pm\frac{2\pi}{Na}s$ $(s = 0, 1, 2, 3, ...)$.

Dans le plan Ok_xk_y, la première zone de Brillouin est un carré de côté $2\pi/a$ découpée en N^2 carrés élémentaires de dimension $(2\pi/Na).(2\pi/Na)$, chacun de ces carrés élémentaires ne pouvant correspondre qu'à l'extrémité d'un seul vecteur d'onde de composantes k_x et k_y (cf Fig. 9a, Ex. 9).

La densité d'états dans l'espace des k se déduit aisément du nombre de cellules élémentaires contenues dans la couronne circulaire de rayon intérieur k et de rayon extérieur k + dk. On obtient donc

$$g(k).dk = 2\pi\, k\, dk. \left(\frac{2\pi}{Na}\right)^{-2}.$$

Ce résultat a déjà été obtenu lors de la solution de la question d, Ex. III-9 mais ici pour pouvoir évaluer simplement la chaleur spécifique — et suivant en cela les simplifications implicites de la théorie de Debye pour les réseaux à trois dimensions (voir par exemple [15] c page 212) — nous admettons :

α) L'isotropie de la relation de dispersion réduite à $\omega = v_s k$, ce qui entraîne le fait que les courbes d'isofréquences sont circulaires.

β) Le fait que les N^2 modes indépendants sont contenus dans une circonférence de rayon k_D telle que $(\pi k_D^2) \cdot (Na/2\pi)^2 = N^2$ ce qui revient implicitement à remplacer la première zone de Brillouin carrée par un cercle de même surface, simplifiant ainsi l'évaluation exacte de g(k) quand $\pi/a \le |k| \le \pi\sqrt{2}/a$ telle qu'elle est décrite dans la solution de l'exercice 9.

La densité des modes g (ν) obéit à la relation: $g(\nu)\, d\nu = g(k)\, dk = kN^2 (a^2/2\pi)\, dk$ soit (compte tenu de $2\pi\nu = v_s k$) : $g(\nu) = (2\pi N^2 a^2/v_s^2)\, \nu$ avec $\nu \le \nu_D = v_s/a\sqrt{\pi}$.

Remarque :

Pour évaluer g(k), nous aurions pu utiliser les conditions aux limites fixes: le pas de variation de k_x et k_y aurait été de π/Na au lieu de $2\,(\pi/Na)$ (B.V.K.) — voir Res. de Cours — mais l'évaluation de g(k) se serait limitée au nombre de cellules contenues dans la portion de couronne circulaire k, k + dk, limitée au quadrant $k_x, k_y > 0$ et le résultat final aurait été, bien sûr, le même.

b) L'énergie interne U due aux vibrations du réseau est telle que

$$U = \int_0^{\nu_D} g(\nu)\left(\overline{n(\nu)} + \frac{1}{2}\right)h\nu\, d\nu$$

avec $\overline{n(\nu)} = \dfrac{1}{e^{h\nu/k_BT} - 1}$, d'où (en négligeant la contribution du demi-quantum qui disparaîtrait dans l'évaluation de la chaleur spécifique) :

$$U = \frac{2\pi N^2 a^2}{v_s^2}\int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/k_BT} - 1}.$$

A haute température, $k_BT >> h\nu_D$: $e^{h\nu/k_BT} = 1 + \frac{h\nu}{k_BT} + \ldots$

et $$U = \frac{2\pi N^2a^2}{v_s^2}k_BT\int_0^{\nu_D}\nu d\nu = N^2k_BT.$$

On retrouve bien la limite classique qui correspond à une énergie de kT par oscillateur linéaire.

Par aire unitaire, le nombre d'oscillateurs est $1/a^2$, l'énergie correspondante k_BT/a^2 et la chaleur spécifique $C = k_B/a^2$.

• A basse température, $h\nu >> k_BT$, $U = \frac{2\pi N^2a^2}{v_s^2}\int_0^\infty \frac{h\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}$, soit (en posant $\frac{h\nu}{k_BT} = x$) :

$$U = \frac{2\pi}{h^2v_s^2}(k_BT)^3\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x-1}dx = \frac{4,8\pi(k_BT)^3}{h^2v_s^2} = 4,8N^2k_B\frac{T^3}{\theta_D^2} \quad \text{et} \quad C_r = 14,4\ N^2k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$$

avec $h\nu_D = k_B\theta_D = \frac{hv_s}{a\sqrt{\pi}}$.

Numériquement on obtient (avec $v_s = 3.000$m/s et a = 3Å): $\theta_D = 270°K$

et $$C_r = 14,4k_B\left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \approx 0,08k_B \approx 0,067 \cdot 10^{-4}\text{eV}/°\text{K}.$$

c) Si maintenant les atomes du réseau sont astreints à se déplacer dans un plan, chacun de ces oscillateurs a 2 degrés de liberté qui correspondent à la propagation d'une onde longitudinale et d'une onde transversale. Si la constante de rappel est différente pour ces deux types d'ondes (β_L et β_T), on obtient deux vitesses et deux températures de Debye, θ_{DL} et θ_{DT}, distinctes. Comme par ailleurs la densité g (k) est identique à celle qui a été évaluée en a), l'énergie interne et la chaleur spécifique résultante correspondent à l'addition de contributions de ces 2 types d'ondes, à savoir :

– à haute température $U = 2N^2k_BT$ et $C = 2k_BN^2 = \frac{2k_B}{a^2}$.

– à basse température $U = 4,8N^2k_BT^3\left(\frac{1}{\theta_{DL}^2} + \frac{1}{\theta_{DT}^2}\right)$ et $C = 14,4N^2k_BT^3\left(\frac{1}{\theta_{DL}^2} + \frac{1}{\theta_{DT}^2}\right)$.

L'énoncé suggérant implicitement que la constante de rappel β est isotrope, on obtiendra le résultat demandé en identifiant, dans les formules ci-dessus, θ_{DL} à θ_{DT}.

d) Pour faciliter les comparaisons, on admet l'identité des vitesses et leur isotropie pour les différents types de réseaux, ce qui implique des fréquences ν_D et des températures θ_D légèrement différentes.

Le tableau collationne les résultats obtenus à 1, 2 et 3d. Pour une approche plus générale du modèle de Debye à n dimensions voir A. A. Valladeres Amer. Journ. of Physics 43 (1975) p. 308 -.

TABLEAU I : DENSITE D'ETATS ET CHALEUR SPECIFIQUE LIEES AUX VIBRATIONS DE RESEAU A UNE, DEUX ET TROIS DIMENSIONS DANS LE CADRE DU MODELE DE DEBYE : $\omega = v_s k$.

	1d	2d	3d
g(k)	$\frac{L}{\pi}$ (cste)	$\left(\frac{L^2}{2\pi}\right)k$	$\left(\frac{L^3}{6\pi^2}\right)k^2$
g (ν)	$\frac{2L}{v_s}$ (cste)	$\left(\frac{2\pi L^2}{v_s^2}\right)\nu$	$\left(\frac{4\pi}{v_s^3}\right)\nu^2$
ν_D *	$n_1\frac{v_s}{2}$	$v_s\sqrt{\frac{n_s}{\pi}}$	$v_s\left(\frac{3n_V}{4\pi}\right)^{1/3}$
$\Delta U(T)$ (1 at.) $T \ll \theta_D$	$1,64k_B\frac{T^2}{\theta_D}$	$4,8k_B\frac{T^3}{\theta_D^2}$	$19,5k_B\frac{T^4}{\theta_D^3}$
$\Delta U(T)$ (1 at.) $T > \theta_D$	k_BT	k_BT	k_BT
C_r (1at) $T \ll \theta_D$	$3,29k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$	$14,4k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$	$77,9k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$
C_r (1at) $T > \theta_D$	k_B	k_B	k_B

* $n_l = \frac{N}{L}$; $n_s = \frac{N}{L^2}$; $n_v = \frac{N}{L^3}$ sont les densités atomiques par respect. unité de longueur, surface et volume, v_s = vitesse des ondes.

Note importante : Chaque oscillateur est supposé avoir un seul degré de liberté. Pour les atomes astreints à se déplacer dans un plan, multiplier les expressions par 2, pour les oscillateurs spatiaux multiplier par 3, à la seule exclusion de l'expression inchangée de ν_D (et de $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}$).

Autrement dit, le long d'une rangée atomique, la propagation des ondes ne peut s'effectuer que dans une direction (k // à la rangée : 1d), mais le déplacement des atomes peut être spatial ($\vec{u}$ // $\vec{k}$ et deux vibrations transversales $\vec{u} \perp \vec{k}$), dans ce cas, il faut multiplier les termes de la colonne 1d par 3 (excepté ν_D). Par contre dans un objet à 3d on peut ne s'intéresser qu'au déplacement par exemple longitudinal des atomes ($\vec{u}$ // $\vec{k}$), les termes de la colonne 3d ne doivent pas être modifiés.

Remarque finale :

Pour terminer, nous précisons dans les exercices n°11 et surtout 14 du chapitre IV - Energie de Fermi et chaleur spécifique électronique des réseaux à 1, 2 et 3d. - l'analogie existant entre la façon dont on détermine l'énergie de Fermi E_F d'une part, et la fréquence de Debye ν_D d'autre part et nous laissons au lecteur le soin de vérifier que l'on peut obtenir ν_D (sans passer par l'intermédiaire de k_D) en résolvant l'intégrale $\int_0^{\nu_D} g(\nu)\,d\nu = N$ dans laquelle N représente le nombre de motifs par unité de longueur, surface ou volume — voir aussi Ex. IV. 14 ter —.

- **Exercice 19 : Densité d'états des phonons à 2 et 3d. évaluée à partir de l'expression générale**

a) Dans un solide à 3 dimensions et à partir de la formule générale $g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{S_\omega}\frac{dS_\omega}{v_g}$, établir l'expression de la densité d'état $g(\nu)$ des phonons quand on assimile leur relation de dispersion (isotrope) à :

α) $\omega = v_s \cdot k$ (Debye) ; ß) $\omega = \omega_m \sin\left|\frac{ka}{2}\right|$.

b) Etablir l'expression générale correspondante pour un réseau à 2 dimensions et en déduire $g(\nu)$ quand les relations de dispersion correspondent aux expressions α puis β.

Solution :

a) La vitesse de groupe $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ est respectivement égale à v_s — hypothèse α — et à $\frac{\omega_m a}{2}\cos\left|\frac{ka}{2}\right|$ — hypothèse β ; en outre, comme les relations de dispersion sont supposées isotropes et les surfaces d'isofréquence, sphériques. L'intégration $\int_{S_\omega}\frac{dS_\omega}{v_g}$ se réduit à $\frac{S_\omega}{v_g}$.

On obtient donc :

$$\alpha\ )\quad g(\omega_0) = \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi k_0^2}{v_s} = \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi\omega_0^2}{v_s^3}$$

or $g(\nu)\,d\nu = g(\omega)\,d\omega$ avec $\omega = 2\pi\nu$ soit $g(\nu_0) = \frac{4\pi V}{v_s^3}\nu_0^2$ (pour un mode T ou L).

$$\beta\ )\quad g(\omega_0) = \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi k_0^2}{\omega_m\frac{a}{2}\cos(k_0a/2)} = \frac{4V}{\pi^2 a^3\omega_m}\cdot\frac{\left(\arcsin\frac{\omega}{\omega_m}\right)^2}{(1-\omega_0^2/\omega_m^2)^{1/2}}\ ,$$

soit: $g(\nu_0) = \frac{V}{a^3}\cdot\frac{[(2/\pi)\arcsin(\nu_0/\nu_m)]^2}{(\nu_m^2-\nu_0^2)^{1/2}}$ (toujours pour un mode).

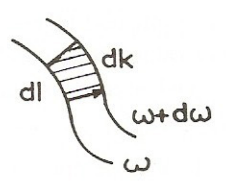
b) Pour établir l'expression générale de la densité d'états $g(\nu)$ à deux dimensions, il suffit de suivre la même démarche qu'à 3d. et évaluer dans le plan des vecteurs d'ondes (k_x, k_y) le nombre de cellules $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ situées dans la surface limitée par les deux lignes d'isofréquences $l(\omega)$ et $l(\omega + d\omega)$.

Un élément de cette surface est donné par

$$\overrightarrow{dS} = \overrightarrow{dl_\omega} \wedge \overrightarrow{dk} = dl_\omega \cdot dk_\perp = \frac{dl_\omega \cdot d\omega}{\left|\overrightarrow{\nabla_k \omega}\right|} = \frac{dl_\omega \cdot d\omega}{|v_g|}$$

soit :

$$g(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \int_{l\,(\omega = Cst)} \frac{dl_\omega}{v_g}.$$



Si la relation de dispersion est isotrope les lignes d'isofréquences sont des circonférences et l'intégrale se réduit à $\frac{l(\omega)}{v_g}$.

Fig. 14

On obtient donc :

$$\alpha)\ g(\omega_0) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{2\pi k_0}{v_s} = \frac{L^2}{2\pi}\frac{\omega_0}{v_s^2} \text{ soit } g(\nu_0) = \frac{2\pi L^2 \nu_0}{v_s^2}.$$

$$\beta)\ g(\omega_0) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{2\pi k_0}{\frac{\omega_m a}{2}\cos\left(\frac{k_0 a}{2}\right)} = \left(\frac{2L}{a}\right)^2 \cdot \frac{\arcsin(\omega_0/\omega_m)}{2\pi(\omega_m^2 - \omega_0^2)^{1/2}}$$

soit :

$$g(\nu) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \cdot \frac{\arcsin(\nu_0/\nu_m)}{(\nu_m^2 - \nu_0^2)^{1/2}}.$$

Remarques :

a) En tendant vers la limite à une dimension, la ligne se réduit à deux points (k_0 et $-k_0$) et l'expression générale de $g(\omega_0)$ devient $g(\omega_0) = 2 \cdot \frac{L}{2\pi}\frac{1}{v_g}$ ce qui donne $g(\nu) = \frac{2Na}{v_s}$ dans le modèle de Debye et $g(\nu) = \frac{2N}{\pi}(\nu_m^2 - \nu_0^2)^{1/2}$ dans le modèle β.

Ces résultats sont conformes à ceux établis dans les exercices III-11 et III-17 et ont été représentés sur la figure 13; de la même façon les résultats obtenus aux questions a α et b α sont identiques à ceux rassemblés dans le tableau de l'exercice III. 18.

b) Pour la densité d'états des électrons libres g(E), qui peut être obtenu en adoptant la même démarche, nous renvoyons le lecteur à l'exercice IV-11.

c) Quand la relation de dispersion des phonons ou des électrons présente une tangente horizontale ($v_g = 0$) en un point particulier de la zone de Brillouin — comme par exemple $k = \pi/a$ ce qui entraîne $\omega = \omega_m$ dans les questions a β et b β — la densité d'états devient infinie et les points correspondants (points critiques : singularités de Van Hove) jouissent de propriétés particulières — voir problème V. 6. Commentaires —.

- **Exercice 20 : Energie du point zéro et évolution de la population des phonons avec la température**

En appliquant le modèle de Debye à un réseau à 3 dimensions :

a) Evaluer l'énergie de vibration à 0 °K. Montrer que cette énergie est du même ordre de grandeur que l'accroissement de l'énergie thermique du même réseau entre 0° et θ_D soit respectivement $U(0°)$ et $U(\theta_D) - U(0°)$.

b) Evaluer le nombre N_p de phonons à basse et haute température ($T \le \theta_D$ et $T \ge \theta_D$) en fonction de T/θ_D.

c) Représenter l'allure des courbes $U(T/\theta_D)$ et $C_v(T/\theta_D)$. Pour expliquer cette allure, représenter l'évolution de l'énergie moyenne, $\bar{E}$, d'un oscillateur de fréquence ν en fonction de la variable réduite $x = h\nu/k_BT$ et superposer les 2 courbes représentant la densité des modes dans le modèle de Debye, $g(\nu)$, pour $T = 2\theta_D$ et $T = \theta_D/4$.

En assimilant la relation $\bar{E} = f(x)$ à $\bar{E} = kT$ pour $0 \le x < 1$ et $\bar{E} = 0$ pour $x \ge 1$, expliquer le comportement de C_v à haute et basse température et retrouver la loi $C_v \propto T^3$ à basse température. — Utiliser F2 —.

Solution :

a) En tenant compte du demi quantum, l'énergie de vibration d'un réseau à 3 d. est

$$U = \int_0^{\nu_m} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}} - 1} \right) h\nu \;\; g(\nu)\, d\nu$$

Or dans le modèle initial de Debye, la densité des modes $g(\nu)$ obéit à la relation (qui tient compte des 3 polarisations (1L + 2T)) :

$$g(\nu) = 3 \cdot \frac{3N\nu^2}{\nu_D^3}$$, ce qui entraîne comme énergie du point zéro

$$U(0) = \int_0^{\nu_D} \frac{9Nh\nu^3 d\nu}{2\nu_D^3} = \frac{9}{8} Nh\nu_D = \frac{9}{8} Nk_B\theta_D .$$

Quand $\frac{T}{\theta_D} = 1$, la chaleur spécifique du réseau C_v est peu différente de sa valeur asymptotique classique 3 Nk_B — voir figure 15a.

L'accroissement d'énergie thermique correspondant au passage de $T = 0$ °K à $T = \theta°_D$ est $U(\theta_D) - U(0) \approx 3Nk_B\theta_D$ et est comparable à l'énergie du point zéro.

b) Le nombre moyen de phonons $\bar{n}$ associés à une onde élastique de fréquence ν est donné par

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(h\nu/k_BT) - 1} .$$

Le nombre total de phonons N_p incluera la densité des modes $g(\nu)$:

$$N_p = \int_0^{\nu_m} g(\nu)\, \bar{n} d\nu$$

d'où, (dans le modèle de Debye et en tenant compte des 2 ondes transversales et de l'onde longitudinale) :

$$N_p = \int_0^{\nu_D} \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3} \cdot \frac{d\nu}{\exp(h\nu/k_BT) - 1}.$$

• A basse température ($T \ll \theta_D$) cette expression devient :

$$N_p = 9N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 21,6N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3;$$

en comparant ce résultat à celui donnant la chaleur spécifique correspondante soit $C_v = 234\ N\ k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ on observera que – $C_v = 11\ k_BN_p$ — la chaleur spécifique est proportionnelle au nombre de phonons, dans cette gamme de température.

• A haute température ($T > \theta_D$), N_p est tel que

$$N_p = \frac{9Nk_BT}{h\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu d\nu = \frac{9}{2}N\left(\frac{T}{\theta_D}\right);$$

en comparant ce résultat à l'expression classique de la chaleur spécifique dans la même gamme de température, soit $C_v = 3\ Nk_B$, on constate que le nombre de phonons croît alors que C_v reste constant (en fonction de T).

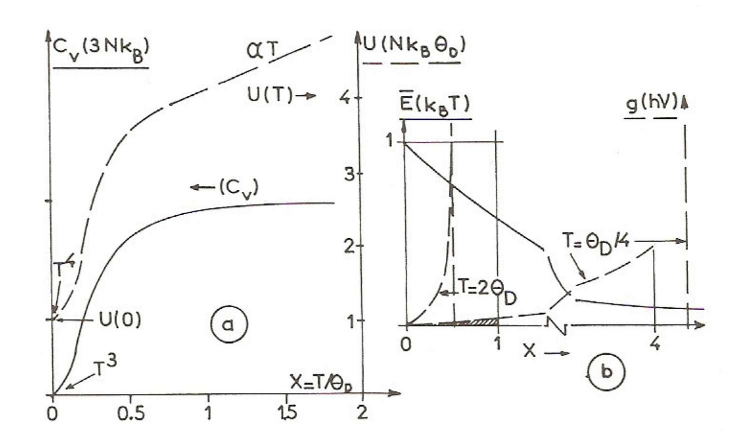


Fig. 15

c) Le comportement de U(T) et C_v (T) en fonction de T/θ_D est représenté Fig. 15a. Pour comprendre ce comportement, il suffit de tenir compte de l'évolution de $\bar{E} = \bar{n}h\nu$ (Fig. 15b en traits pleins) et surtout de la densité des modes g(ν) (en tirets) pour $T = 2\theta_D$ et $T \approx 0,25\theta_D$.

Pour un édifice tridimensionnel g(ν) est parabolique (en ν^2 ou en x^2) jusqu'à la fréquence maximale ν_D (soit $x_m = \theta_D/T$). Si on réduit $\bar{E}$ à la relation proposée ($\bar{E} = k_BT$ pour $x \leq 1$), il

est clair que, quand $T \geq \theta_D$, les N oscillateurs linéaires ont chacun gagné k_BT en passant de 0 °K à T °K. A basse température au contraire, seuls les oscillateurs de basse fréquence (aire hachurée) ont pu obtenir un tel gain. Leur nombre n, [$\propto \int_0^1 x^2 dx$ alors que $N \propto \int_0^{x_m} x^2 dx$] est N/x_m^3 ce qui correspond à un accroissement d'énergie : $\Delta U = nk_BT = N(T/\theta)^3 \cdot k_BT$, et conduit à une variation de C_v en T^3 ($T \ll \theta_D$). La même analyse appliquée aux réseaux à ld [$g(\nu) = Cste$] et 2d [$g(\nu) \propto \nu$] conduit à mieux comprendre les raisons physiques des évolutions de C_v en T et en T^2 telles qu'elles ont été établies antérieurement sur des bases plus rigoureuses (cf. tableau Ex. n° III. 18).

(*Note* : en fait la loi en T^3 n'est valable que pour $T \leq \theta_D/10$; le choix, ici, de $\theta_D/4$ est uniquement lié à des commodités de représentation).

En résumé, quand à basse température, on élève la température, on augmente simultanément le nombre d'oscillateurs excités et le nombre de phonons, alors qu'à haute température, le nombre d'oscillateurs est saturé (3 N oscillateurs linéaires) et leur comportement est classique — ce qui entraîne la constance de C_V — tandis que la population en phonons continue à croître car l'amplitude (et l'énergie) des oscillations croît avec T.

- **Exercice 20 bis : Energie de vibration à 0(K) des réseaux à 1, 2 et 3d (variante de l'exercice précédent)**

Sachant que dans les réseaux à 1, 2 et 3 dimensions, la densité des modes $g(\nu)$ obéit à $g(\nu) = A_1$ (constante) — ld —; $g(\nu) = A_2\nu$ — 2d —; $g(\nu) = A_3\nu^2$ — 3d —, expliciter A_1, A_2 et A_3 en fonction du nombre N d'oscillateurs spatiaux de chaque réseau et de la fréquence de Debye ν_D. Exprimer l'énergie résiduelle de vibration à 0 °K soit U(0) en fonciton de N et θ_D (température de Debye).

Comparer U(0) à l'accroissement d'énergie de vibration quand la température passe de 0(K) à T(K) avec $T > \theta_D$ — soit $\Delta U = U(T) - U(0)$ —.

Solution :

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)\,d\nu = 3N \text{ d'où } A_1 = 3N/\nu_D\,;\ A_2 = 6N/\nu_D^2\,;\ A_3 = 9N/\nu_D^3\,.$$

$$U(0) = \int_0^{\nu_D} g(\nu)\,(h\nu/2)\,d\nu\,. \qquad U_1(0) = A_1 h\nu_D^2/4 = (3/4)\,Nk_B\theta_D\,;$$

$$U_2(0) = A_2 h\nu_D^3/6 = Nk_B\theta_D\,; \qquad U_3(0) = A_3 h\nu_D^4/8 = (9/8)\,Nk_B\theta_D\,.$$

Quand $T \geq \theta_D$, $\Delta U = 3Nk_BT$ (Dulong et Petit) d'où:

$$U_1(0)/\Delta U = \theta_D/4T\,; \quad U_2(0)/\Delta U = \theta_D/3T\,; \quad U_3(0)/\Delta U = 3\theta_D/8T\,.$$

— Voir l'Exercice IV n° 14 ter pour une démarche analogue concernant les électrons libres, une évaluation directe de k_D (et donc de θ_D) et une comparaison entre l'énergie résiduelle de vibration et l'énergie cinétique du gaz d'électrons libres (à 0 °K).

- **Exercice 21 : Moyenne quadratique du déplacement des atomes en fonction de la température**

a) Une onde élastique longitudinale de fréquence ν, d'amplitude A_ν se propage le long d'une rangée d'atomes identiques de masse m; le déplacement d'un atome de cette rangée obéit à la relation :

$$u_\nu = A_\nu \cos 2\pi\nu t .$$

Evaluer en fonction de A_ν la moyenne quadratique $\bar{u}_\nu^2$ du déplacement; expliciter $\bar{u}_\nu^2$ en fonction de T, θ_E et m quand on suppose que tous les atomes vibrent thermiquement à la fréquence ν_E ($h\nu_E = k_B\theta_E$), la chaîne étant portée à haute température T — limite classique —.

b) On considère désormais, dans le modèle de Debye, le déplacement spatial isotrope des N atomes identiques d'un réseau à trois dimensions. Exprimer le déplacement moyen total $\bar{r}^2$ sous la forme d'une intégrale incluant l'amplitude A_ν de chacune des 3 N vibrations et la densité des modes g(ν). Evaluer A_ν en fonction de ν à partir de l'énergie quantique de vibration (et sans omettre le demi quantum) puis g(ν) en fontion de la température de Debye θ_D. En déduire sous la forme d'intégrale l'expression du déplacement moyen total $\bar{r}^2$; préciser sa valeur à 0°K puis son évolution à haute température ($T > \theta_D$).

c) *Application*

Evaluer numériquement $\bar{r}^2$ et $\sqrt{\bar{r}^2}/d_0$ (d_0 : distance entre proches voisins) pour le sodium et le silicium quand ces deux éléments sont portés à une température voisine de leur point de fusion T_f. Remarque.

Na : $\theta_D = 158$°K, $T_f = 370$°K, $d_0 = 3{,}65$Å , $M_{Na} = 23$.

Si : $\theta_D = 645$°K, $T_f = 1690$°K, $d_0 = 2{,}35$Å , $M_{Si} = 28$.

(h, m, k_B)

Solution :

a) Pour l'onde élémentaire de fréquence ν, la moyenne quadratique du déplacement est:

$$\overline{u_\nu^2} = \frac{A_\nu^2}{2} .$$

A haute température la limite classique est atteinte :

$$\frac{1}{2} m (2\pi\nu_E)^2 \overline{u_\nu^2} = \frac{1}{2} k_B T \qquad \text{soit} \qquad \overline{u_\nu^2} = \frac{k_B^2}{4\pi^2 m k_B \theta_E}\left(\frac{T}{\theta_E}\right).$$

b) Dans le modèle de Debye toutes les ondes n'ont pas la même fréquence et le déplacement moyen total s'exprime en ajoutant l'effet des 3 N vibrations linéaires :

$$\bar{r}^2 = \int_0^{\nu_D} \frac{A_\nu^2}{2} g(\nu)\, d\nu \qquad \text{avec} \qquad g(\nu) = \frac{3\nu^2 N}{\nu_D^3} \times 3$$ (voir, par exemple, exercices III. 18 et III. 20).

D'autre part l'expression de A_ν pourra être établie en calculant de deux façons différentes l'énergie totale E_ν de l'onde élémentaire :

• L'énergie d'un oscillateur harmonique de fréquence ν et d'amplitude A_ν est $2\pi^2\nu^2 m A_\nu^2$ et comme les N atomes subissent des vibrations identiques, l'énergie de l'onde élémentaire est :

$$E = 2\pi^2 N\nu^2 m A_\nu^2.$$

• Cette énergie quantique de vibration s'écrit aussi $E = h\nu\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}\right)$.

En tirant A_ν^2 de ces deux expressions et en portant le résultat dans l'expression intégrale de $\bar{r}^2$, on obtient :

$$\bar{r}^2 = \frac{9h}{4\pi^2 m\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}\right)\nu d\nu.$$

Le premier terme sous l'intégrale, indépendant de la température, correspond à l'énergie du point zéro (0^K) : $\bar{r}^2(0^K) = \frac{9h^2}{16\pi^2 m k_B \theta_D}$.

Le deuxième terme qui fixe l'évolution en fonction de T est de la forme $\int_0^{x_0}\frac{x dx}{e^x - 1}$ et tend à haute température $\left(e^{h\nu/k_B T} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots\right)$ vers :

$$\bar{r}^2(T^{0K}) = \frac{9h^2}{4\pi^2 m k_B \theta_D}\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \text{ avec } h\nu_D = k_B\theta_D.$$

Compte tenu de l'isotropie des oscillations, $\bar{r}^2 = 3\bar{u}^2$, ce dernier résultat coïncide bien avec la valeur quadratique moyenne du déplacement linéaire établie de façon classique à la question « a » (à condition de prendre $\nu_E = \frac{\nu_D}{\sqrt{3}}$)

c) *Application numérique.*

Pour le silicium à 1690°K : $\bar{r}^2 = 6,9 \cdot 10^{-2}\,\text{Å}^2$, et $\frac{\sqrt{\bar{r}^2}}{d_0} = 0,111 \approx \frac{1}{9}$.

Pour le sodium à 370°K : $\bar{r}^2 = 30 \cdot 10^{-2}\,\text{Å}^2$, et $\frac{\sqrt{\bar{r}^2}}{d_0} = 0,152 \approx \frac{1}{7}$.

On vérifie bien la loi empirique qui établit qu'un cristal fond quand la racine carrée du déplacement moyen total des atomes atteint $\frac{d}{8}$.

Ce résultat permet d'expliquer le fait que l'hélium est liquide, même à 0°K, car à cette température « l'amplitude des oscillations » (associées à la présence du demi quantum) est de l'ordre de d/3 — compte tenu de la faiblesse de la masse des atomes et de θ_D (v_s = 240 m/sec) —.

Remarque :

Le calcul développé dans le présent exercice pour $\bar{r}^2$ permet d'évaluer explicitement l'influence de la température sur l'intensité I des raies de diffraction des rayons X :

$$I = I_0 \exp.\left[-\frac{1}{3}\bar{r}^2 \cdot G_{hkl}^2\right] = I_0 \exp.-2M$$

avec M : facteur de Debye-Waller (cf. [15c] p. 85 ou [10] p. 513).

PROBLEMES

• Problème n°1 : Absorption dans l'infrarouge : relation de Lyddane-Sachs et Teller

Soit une rangée d'ions équidistants de « a ». Les ions pairs ($x = 2na$) ont la charge + e et la masse m ; les ions impairs [$x = (2n + 1)a$] ont la charge – e et la masse M — Cf. Ex. n° III. 2 —.

On soumet cette rangée à l'action du champ électrique transversal E_z d'une onde E.M sinusoïdale de pulsation ω se propageant le long de la rangée: $E_z = E_0 \exp i(\omega t - kx)$.

1°) La pulsation ω de l'O.E.M se situe dans l'infra rouge c'est-à-dire dans le domaine de la pulsation propre ω_T des oscillations transversales optiques des ions de la rangée obeissant à :

$$\omega_T = \left[2\beta\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)\right]^{1/2} \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ rad/sec avec } \beta\text{: constante de rappel entre 1rs voisins.}$$

Montrer que la longueur d'onde de l'O.E.M, λ_e, est très grande devant a. Illustrer l'action de $\vec{E}$ sur les ions et en déduire que cette onde va exciter les modes de vibration transversaux de petits vecteurs d'onde. Retrouver ce résultat en raisonnant en terme de phonons et de photons.

2°) Le terme de propagation du champ étant négligeable ($k = 0$), établir les équations du mouvement des ions sous l'action de E_z et des forces de rappel limitées aux premiers voisins. En déduire l'expression des élongations, A: (m, + e) et B: (M, - e), des ions en fonction de ω_T, ω, M, m et e ainsi que l'expression du moment dipolaire (suivant z) constitué par 2 ions consécutifs.

3°) La rangée appartient à un solide comportant « N » paires d'ions par unité de volume. Etablir l'expression de la polarisation $\vec{P}$ (par unité de volume) prise par le cristal ionique sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$, en tenant compte, en outre, des polarisabilités électroniques α_1 et α_2 de chaque espèce d'ions.

Préciser l'évolution de la constante diélectrique relative, $\varepsilon_r(\omega)$ du solide ionique en fonction de ω. Expliciter les valeurs limites de ε_r pour $\omega = 0$ et $\omega = \infty$ soit respectivement ε_s (statique) et ε_∞. Montrer que $\varepsilon_r(\omega)$ peut se mettre sous la forme : $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/[1 - (\omega/\omega_T)^2]$.

4°) Quand les vibrations propres des ions sont longitudinales (vibrations optiques de pulsation ω_L et $k \ll \pi/a$) et en l'absence de forces extérieures, un champ électrique longitudinal est induit par les mouvements ioniques. A partir de l'équation de Maxwell-Gauss, montrer que la constante diélectrique doit être nulle à cette fréquence. En déduire la relation (de Lyddane, Sachs et Teller) :

$$(\omega_T/\omega_L)^2 = \varepsilon_\infty/\varepsilon_s$$

5°) Les mesures effectuées sur Na Cl donnent les résultats suivants: $\varepsilon_s = 5{,}62$; $\varepsilon_\infty = n^2 = 2{,}25$ (n: indice optique dans le spectre visible). En outre, $\varepsilon_r = 1$ pour $\lambda_r = 31\,\mu\text{m}$.

Evaluer ω_L et ω_T et comparer les résultats avec les mesures des longueurs d'onde correspondantes : $\lambda_L = 37{,}7\ \mu\text{m}$ et $\lambda_T = 61{,}1\ \mu\text{m}$.

Représenter l'allure de $\varepsilon_r(\omega)$ pour Na Cl. Remarques concernant le signe de ε_r et les propriétés optiques dans l'intervalle $\omega_T < \omega < \omega_L$?

Solution :

1°) $\lambda_e = \frac{c}{\nu} = 2\pi c/\omega$. Quand $\omega \approx 10^{12} - 10^{13}$ rad/sec, $\lambda_e \approx 20 - 200$ µm alors que a ≈ 3 – 5 Å. La longueur d'onde de l'onde E.M est très grande devant a; le vecteur d'onde de cette onde est très petit devant les dimensions de la 1ère zone de Brillouin. Le champ électrique de l'onde va exciter (oscillations forcées) des vibrations transversales ioniques de petit vecteur d'onde.

En termes de particules, les photons de l'O.E.M vont être absorbés et créer des phonons optiques de même énergie et de même vecteur d'onde (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement): $h\nu$ (O.E.M) = $h\nu$ (phonons); $\vec{k}$ (O.E.M) = $\vec{k}$ (phonons). Les phonons optiques ainsi excités seront les phonons transversaux situés au centre de la zone de Brillouin. La figure 16 illustre le mécanisme de cette excitation où sous l'action du champ électrique instantané les ions consécutifs de signe opposé sont donc soumis à des forces $F = \pm qE$ opposées, ce qui induit naturellement l'excitation d'ondes optiques transversales $\vec{u} \perp \vec{k}$, de grande longueur d'onde ($\lambda \gg a$).

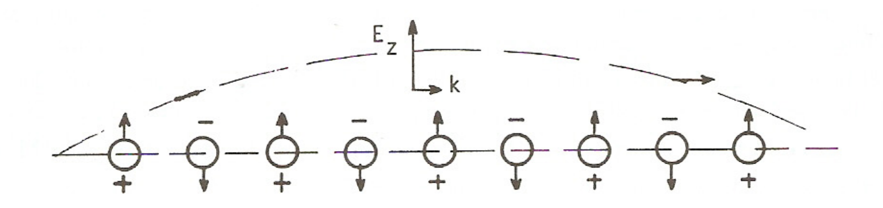


Fig. 16

2°) Les équations du mouvement (forcé) des ions sont :

$$m\,\ddot{u}_{2n} = \beta\,(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}) + eE_0 e^{i\omega t}$$

$$M\,\ddot{u}_{2n+1} = \beta\,(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}) - eE_0 e^{i\omega t}$$

soit, en cherchant les solutions sinusoïdales de la forme $u_{2n} = u_{2n+2} = Ae^{i\omega t}$;

$u_{2n-1} = u_{2n+1} = Be^{i\omega t}$ (dans lesquelles les termes de déphasage sont donc négligés) :

$$-m\omega^2 A - 2\beta\,(B - A) = +eE_0$$

$$-M\omega^2 B - 2\beta(A - B) = -eE_0.$$

d'où :

$$A = \frac{eE_0/m}{\omega_T^2 - \omega^2}\,;\; B = \frac{-eE_0/M}{\omega_T^2 - \omega^2}.$$

$$P_z = \frac{e^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\,\frac{E_0}{\mu} \text{ avec } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}.$$

3°) $$|\vec{P}| = N\varepsilon_0\left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{e^2}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)}\right)E_0$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E}_0 + \vec{P} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}_0;$$

$$\varepsilon_r - 1 = N\left(\alpha_1 + \alpha_2 + \frac{e^2}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)}\right).$$

Quand $\omega = 0$, on obtient: $\varepsilon_s - 1 = N\left(\alpha_1 + \alpha_2 + \dfrac{e^2}{\mu\omega_T^2}\right)$

Quand $\omega = \infty$, on obtient: $\varepsilon_\infty - 1 = N(\alpha_1 + \alpha_2)$.

D'où: $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\Big/\left[1 - \dfrac{\omega^2}{\omega_T^2}\right]$ (1).

4°) div $\vec{D} = \rho = 0$; $i\vec{k}\cdot\vec{D} = 0$ d'où $\varepsilon_r(\omega_L) = 0$

Si l'induction (longitudinale) est nulle, le champ longitudinal ne l'est pas car $\varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} = 0$.

En substituant ω_L à ω et en posant $\varepsilon_r(\omega_L) = 0$ dans l'expression (1), on établit l'expression proposée (de L.S.T.).

5°) La même démarche appliquée à ω_r (et $\varepsilon(\omega_r) = 1$), conduit à $\omega_r^2/\omega_T^2 = (\varepsilon_s - 1)/(\varepsilon_\infty - 1)$; $\lambda_T = 1{,}92\lambda_r = 59{,}6\ \mu$m. $\lambda_L = 0{,}63\lambda_r = 37{,}5\ \mu$m.

On notera l'accord remarquable avec les valeurs expérimentales (61,1 µm pour λ_T et 37,7 µm pour λ_L).

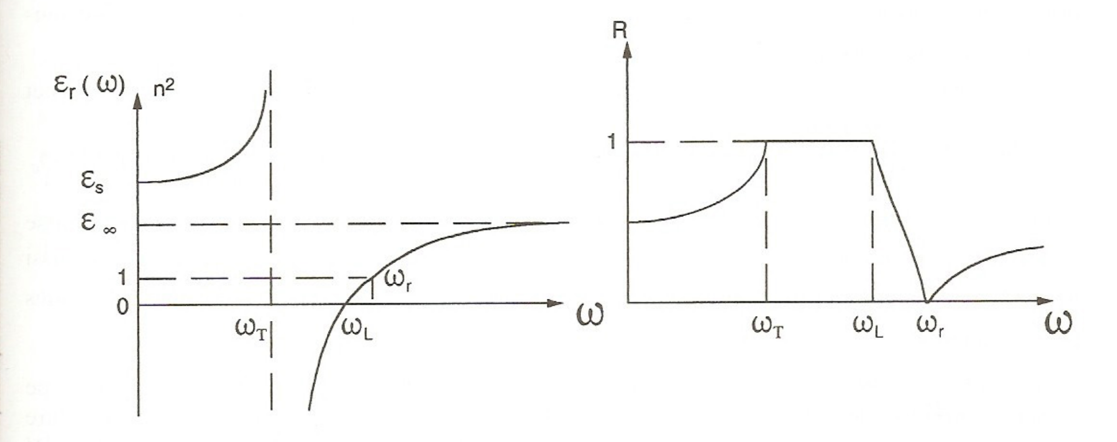


Fig. 17

Remarques :

• Dans l'intervalle $\omega_T < \omega < \omega_L$, ε_r est négatif et l'indice optique n est imaginaire pur; le coefficient de réflexion (en amplitude) à incidence normale, $r = (1 - n) / (1 + n)$ a un module unitaire. La réflexion est totale et l'onde qui pénètre est évanescente.

La pulsation ω_r est aisément accessible à l'expérience car elle correspond à un coefficient de réflexion nul: $\varepsilon_r = n = 1$ entraîne $r(\omega_r) = 0$; (voir fig 17).

• $\omega = 0$ (question 3) correspond à l'application d'un champ électrostatique où l'élongation des ions est en fait indépendante de leur masse ($\omega = 0$ dans les eq. du mouvement).

Au-dessus de leur température de Curie T_c, les matériaux ferro électriques (prototype: Ba Ti O3) sont paraélectriques avec une constante diélectrique ε_s qui tend vers l'infini quand on les refroidit en s'approchant de T_c par valeur excédentaire. Ce phénomène de catastrophe diélectrique s'explique par le fait que la constante de rappel β_T s'amollit car les ions ont tendance à avoir une autre position d'équilibre stable, ce qui entraîne $\omega_T \to 0$ pour $T \to T_c$ et donc, via la relation de L.S.T., $\varepsilon_s \to \infty$.

• Quand la fréquence est très élevée, l'inertie des ions les empêche de suivre les variations rapides du champ. En fait, la mesure de ε_∞ s'effectue dans le visible, à un endroit du spectre la pulsation est inférieure aux pulsations situées dans l'ultraviolet qui correspondent aux transitions électroniques interbandes et à la fréquence de plasma des électrons de valence du cristal ($\omega_\infty < \omega_{gap} < \omega_p$).

Le comportement dans l'U.V. de ces cristaux ioniques et plus généralement des matériaux dotés d'une bande interdite, E_g, est étroitement dépendant du comportement des électrons de valence qui, liés sont néanmoins susceptibles d'effectuer des transitions dont l'énergie moyenne est $\hbar\bar{\omega}_T$ avec $\hbar\bar{\omega}_T > E_g$: voir Ex V. 25 et Pb V. 6. L'évolution de la constante diélectrique dans le domaine spectral correspondant présente la même allure que celle rencontrée ici pour le mouvement des ions avec une résonance autour de $\bar{\omega}_T$ (qui se situe toutefois dans l'U.V. et non dans l'I.R.). Cette évolution présente surtout un zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ à une pulsation ω'_p pour laquelle un champ électrique longitudinal est aussi susceptible de se propager.

Les excitations correspondantes sont appelées « plasmons » (ici polaritons : voir Pb suivant) et l'évolution de $\varepsilon_1(\omega)$ est aussi sensiblement donnée par: $\varepsilon_r(\omega) = 1 + \dfrac{\omega_p^2}{\bar{\omega}_T^2 - \omega^2}$ dans laquelle ω_p fait intervenir la densité et la masse des électrons de valence (à la place de la densité et de la masse réduite des ions ce qui explique le déplacement de l'I.R. vers l'U.V.: $m_0 \ll \mu$). On retrouve aussi un domaine spectral de réflexion totale (entre $\bar{\omega}_T$ et ω'_p) caractérisé par des ondes évanescentes car ε_1 est négatif.

• Si on tient compte du terme de propagation de l'onde O.E.M. ($k \neq 0$), on obtient une relation de dispersion $\omega = f(k)$ de l'O.E.M. dans le cristal ionique (Polaritons : voir Pb suivant) qui a une allure analogue à celle relative à la propagation d'une O.E.M. dans un plasma (plasmons: voir chap. IV Pb 5 et 6).

• Noter enfin l'identification du champ local au champ appliqué (Q n°1 à 3).

• Problème n° 2 : Polaritons

Dans un cristal ionique, l'évolution de la constante diélectrique relative en fonction de la pulsation ω, soit $\varepsilon_r\ (\omega)$, peut être décrite par l'expression (voir problème précédent) :

$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/1 - \left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2$ dans laquelle ε_s et ε_∞ sont les valeurs limites prises par ε_r quand $\omega = 0$ et $\omega = \infty$ respect.; ω_T est la pulsation des phonons optiques transversaux relative à des vecteurs d'onde très petits (devant π/a).

On considère la propagation d'une O.E.M. plane sinusoïdale de pulsation ω dans ce cristal. Le champ électrique (transversal) est de la forme: $E_z = E_0 \exp i\,(\omega t - kx)$.

1°) A partir de l'équation de propagation d'une O.E.M. dans un milieu caractérisé par $\varepsilon_0\varepsilon_r$ et μ_0, montrer que la relation entre ω et k (relation de dispersion des polaritons) est de la forme: $\varepsilon_\infty\omega^4 - \omega^2(\varepsilon_\infty\omega_L^2 + k^2c^2) + k^2c^2\omega_T^2 = 0$ dans laquelle $c^2 = (\varepsilon_o\mu_o)^{-1}$ et ω_L^2 tel que $(\omega_T/\omega_L)^2 = \varepsilon_\infty/\varepsilon_s$ (relation de LST).

2°) Etablir les solutions en $\omega^2 = f(k)$ et discuter les valeurs limites pour k petit et k grand.

3°) Donner l'allure des courbes de dispersion $\omega = f(k)$ sachant que $\varepsilon_\infty < \varepsilon_s$.

Solution :

1°) L'équation de propagation de E_z est :

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} - \varepsilon_0\varepsilon_r\mu_0\frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = 0\,.\ \text{Or}\ \frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} = -k^2E_z\ \text{et}\ \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = -\omega^2E_z$$

$$\text{d'où} -k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1-\omega^2/\omega_T^2)] = 0$$

En tenant compte de la relation de L.S.T. et en réarrangeant les termes, on obtient effectivement :

$$\varepsilon_\infty\omega^4 - \omega^2(\varepsilon_\infty\omega_L^2 + k^2c^2) + k^2c^2\omega_T^2 = 0 \qquad (1)$$

2°) Les solutions de (1) peuvent s'écrire :

$$2\varepsilon_\infty\omega_{1,2}^2 = \omega_T^2\varepsilon_s + c^2k^2 \pm \sqrt{(\omega_T^2\varepsilon_s + c^2k^2)^2 - 4\omega_T^2k^2c^2\varepsilon_\infty} \qquad (2)$$

Lorsque k est petit, les 2 solutions de (2) deviennent :

$$\omega_2^2(k) = \omega_L^2 + \frac{c^2k^2}{\varepsilon_\infty} \quad \text{et} \quad \omega_1^2(k) = \frac{c^2k^2}{\varepsilon_s}\ .$$

Lorsque k est grand ($k \gg \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_s}$) mais néanmoins tel que $ka \ll 1$,

$$\omega_2^2(k) = c^2k^2/\varepsilon_\infty \quad \text{et} \quad \omega_1^2 = \omega_T^2\,.$$

Il y a donc 2 branches d'excitations élémentaires :

$$0 < \omega_1\ (k) < \omega_T \qquad \text{et } \omega_L < \omega_2\ (k) < \infty.$$

3°) L'allure des courbes de dispersion est réprésentée sur la Fig. 18.

Cet exercice prolonge l'exercice précédent (on retrouve l'intervalle des fréquences interdites entre ω_T et ω_L). Il précise le couplage entre les photons de l'O.E.M. et les phonons de vibration du réseau : les polaritons.

A la résonance c'est ce couplage qui modifie le caractère de la propagation quand les vecteurs d'onde des 2 types de particules sont à peu près égaux.

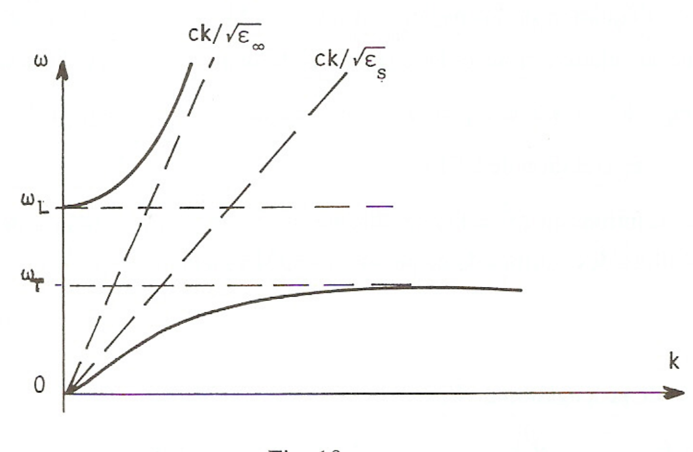


Fig. 18

• Problème n°3 : Dispersion des phonons longitudinaux et transversaux dans Cs Cl

L'édifice cristallin du chlorure de césium est cubique simple d'arête « a » avec pour motif un ion Cl^- en (1/2, 1/2, 1/2) et un ion Cs^+ en (0, 0, 0) — voir I. 1 fig. 1a. L'énergie de répulsion entre deux premiers voisins est de la forme $u_2 = \lambda e^{-r_0/\rho} = \frac{\rho}{8}\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha}{r_0^2}$ (dans cette expression, α représente la constante de Madelung et r_0 la distance séparant 2 proches voisins à l'équilibre — voir Pb. II-2 —).

a) Dans le cadre de l'approximation de Hooke, évaluer la résultante des forces (coulombiennes et de répulsion) qui s'exerce sur un atome d'un plan (100) quand tous les atomes de ce plan subissent, à partir de leur position d'équilibre, une translation en bloc de la quantité « u_n » dans la direction [100] alors que les plans (100) (les plus proches voisins du plan considéré) subissent une translation égale à u_{n-1} et u_{n+1} dans la même direction (voir Fig. 19). Montrer que l'action dominante est due aux forces de répulsion et peut être mise sous la forme $F = \beta_L\ (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$.

En se limitant aux actions entre premiers voisins, établir l'expression littérale puis la valeur numérique de la constante de rappel β_L (100) des ondes longitudinales.

b) A partir des équations du mouvement, établir les relations de dispersion des phonons longitudinaux dans la direction [100]. Préciser, en particulier, la valeur littérale puis numérique de la pulsation ω_L des fréquences optiques longitudinales au centre de la zone de Brillouin (k = 0).

Les données numériques relatives à Cs Cl sont les suivantes:

$r_0 = 3{,}57.10^{-10}$ m ; $r_0/\rho = 18$; $\alpha = 1{,}7627$ [pour m(C1) et m(Cs), voir classification périodique].

c) A partir de la formule de Lyddane, Sachs et Teller, établir l'expression littérale, puis la valeur numérique, de la pulsation ω_T des fréquences optiques transversales en k = 0 et comparer ce résultat à la valeur expérimentale: $\omega_T = 1{,}85.10^{13}$rd/sec. (minimum de transmission du rayonnement infra-rouge à incidence normale). On prendra $\varepsilon_r\ (0) = 7$; $\varepsilon_r\ (\infty) = 2{,}62$.

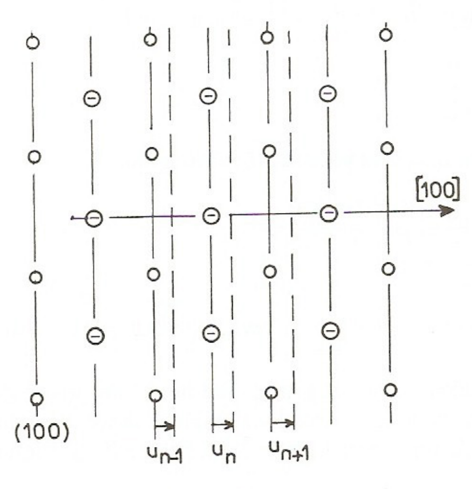


Fig. 19

d) En déduire l'expression littérale puis la valeur numérique de la constante de rappel β_T [100]; comparer la valeur numérique de la vitesse v_T [100] des ondes transversales le long de l'axe [100] telle que l'on peut l'évaluer à partir de β_T [100] avec celle que l'on peut déduire immédiatement de la valeur de la constante élastique C_{44} ($C_{44} = 0{,}8.10^{10}$N/m^2).

e) Après avoir calculé les valeurs caractéristiques prises par ω en bout de zone de Brillouin, représenter les courbes de dispersion des ondes longitudinales et transversales dans la direction [100] (on pourra les comparer à celles obtenues par Malher G. et Engelhardt P. — Physica Status Solidi (b) 45 p. 453(1973) — dont l'article a servi de source d'inspiration pour cet exercice).

Solution :

a) Quand les plans atomiques se sont déplacés longitudinalement, les coordonnées de l'ion central Cs^+ en M sont (avec les notations habituelles) : ($\frac{u_n}{a}$,0,0), alors que les coordonnées des plus

proches voisins sont $\left(-\frac{1}{2}+\frac{u_n-1}{a}, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ et $\left(+\frac{1}{2}+\frac{u_n+1}{a}, \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$. La distance r_{MP} qui sépare l'ion Cs^+ en M de l'ion Cl^- en P $\left(-\frac{1}{2}+\frac{u_n+1}{a}, +\frac{1}{2}; +\frac{1}{2}\right)$ est telle que :

$r_{MP} = \left[\left(-\frac{a}{2}+u_{n-1}-u_n\right)^2+\frac{a^2}{4}+\frac{a^2}{4}\right]^{1/2}$ soit, en appelant r_0 la distance à l'équilibre entre deux premiers voisins ($r_0 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$) et en limitant les développements aux termes en $\left(\frac{u_{n-1}-u_n}{a}\right)$ (approximation de Hooke) : $r_{MP} \approx r_0\left(1+\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{u_n-u_{n-1}}{r_0}\right)$.

La force de Coulomb qu'exerce l'ion en M sur l'ion en P,

$$\vec{F}_e = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec{u}_r}{r_{MP}^2}$$

a une composante perpendiculaire au plan (1, 0, 0,) telle que

$$F_X \cong \frac{-q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{a}{2\cdot r_0^3}\left(1+0\frac{u_n-u_{n-1}}{r_0}\right)$$

La résultante des forces coulombiennes s'exerçant sur l'ion Cs^+ est nulle (aux termes en u^3/r^5 près).

Aussi bien que dérivant d'une énergie plus faible mais avec un gradient beaucoup plus élevé, ce sont les forces de répulsion qui vont constituer l'essentiel des forces de rappel. La composante suivante O_X [100] de la force de répulsion exercée par l'ion en P sur l'ion en M sera :

$$F_{rx} = \frac{\lambda}{\rho}e^{-r_{PM}/\rho}\cdot\frac{x_M-x_P}{r_{PM}},$$

soit $$F_{rx} \approx \frac{\lambda}{\rho}e^{-r_0/\rho}\cdot\left(1-\frac{u_n-u_{n-1}}{\rho\sqrt{3}}\right)\left(u_n-u_{n-1}+\frac{a}{2}\right)\left(1-\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{u_n-u_{n-1}}{r_0}\right)$$

$$\approx \frac{\lambda}{\rho r_0}\cdot e^{-r_0/\rho}\cdot\left[\left(\frac{a}{2}+\frac{1}{3}\left(2-\frac{r_0}{\rho}\right)(u_n-u_{n-1})\right)\right].$$

La résultante des forces de répulsion exercées par les 8 proches voisins sera telle que: $\sum F_{rx} = \frac{4\lambda}{3\rho r_0}e^{-r_0/\rho}\cdot\left(\frac{r_0}{\rho}-2\right)(u_{n-1}+u_{n+1}-2u_n)$, elle est de la forme $\sum F = \beta_L\,(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)$ avec $\beta_L\,(100) = \frac{4\lambda}{3\rho r_0}e^{-r_0/\rho}\cdot\left(\frac{r_0}{\rho}-2\right)$.

En remplaçant éventuellement λ par l'expression équivalente, on obtient :

$$\beta_L\,(100) = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\alpha}{6r_0^3}\left(\frac{r_0}{\rho}-2\right) = 23{,}9\,\text{N/m}\,.$$

b) En introduisant dans les équations du mouvement

$$m_{Cs}\frac{d^2u_n}{dt^2} = \beta\,(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)\ ,\ m_{Cl}\frac{d^2u_{n+1}}{dt^2} = \beta\,(u_{n+1} + u_n - 2u_{n+1})\ ,$$

les solutions de la forme: $u_n = A \exp i\left(\omega t - \frac{kna}{2}\right)$ et $u_{n+1} = B \exp i\left(\omega t - k\frac{n+1}{2}a\right)$, on obtient un système d'équations linéaires et homogènes à deux inconnues A et B (cf. R de C et problèmes précédents) qui n'admettra de solutions non triviales que pour les valeurs de ω solutions de :

$$m_{Cl}m_{Cs}\omega^4 - 2\beta\,(m_{Cl} + m_{Cs})\,\omega^2 + 4\beta^2\sin^2\frac{ka}{2} = 0.$$

Pour les vecteurs d'onde petits devant les dimensions de la zone de Brillouin, ($k \ll \pi/a$), les 2 racines de cette équation bicarrée sont:

$\omega_{LO}^2 = 2\beta_L\left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Cs}}\right)$ (branche optique) $\omega_{LA}^2 = \frac{\beta_L}{2\,(m_{Cl} + 2m_{Cs})} \cdot k^2a^2$ (branche acoustique) soit $\omega_{LO} = 3{,}2.10^{13}$rad/sec.

c) La formule de L.S.T.: $\left(\frac{\omega_T}{\omega_L}\right)^2 = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}$ conduit à la relation :

$\omega_{TO}^2 = 2\beta_L\frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}\left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Cs}}\right)$ soit $\omega_T = 1{,}96.10^{13}$ rad/sec., ce qui, compte tenu des approximations faites, représente un accord satisfaisant avec la valeur expérimentale $\omega_T = 1{,}85.10^{13}$ rad/sec.

d) En raisonnant sur des vibrations transversales, nous aurions obtenu des équations du mouvement identiques — à la substitution de β_L par β_T près — à celles établies en b); nous en aurions déduit, pour ω_T ($k = 0$), la relation $\omega_T^2 = 2\beta_T\left(\frac{1}{m_{Cl}} + \frac{1}{m_{Cs}}\right)$, soit en tenant compte de L.S.T. :

$$\beta_T = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \cdot \beta_L = 8{,}95\,\mathrm{N/m}\,.$$

La valeur numérique de la vitesse des ondes élastiques correspondantes sera telle que v_T [100] $= \left[\frac{\beta_T}{2\,(m_{Cl} + m_{Cs})}\right]^{1/2} a = 1650$ m/s, ce qui est légèrement supérieur à la vitesse que l'on peut directement déduire de la valeur expérimentale de C_{44} soit :

$v_T\,[100] = \left(\frac{C}{d}44\right)^{1/2} = 1414$ m/s — cf. question f Pb II. 2. —

Remarque : Nous aurions obtenu $v_T = 1560$m/s si, pour évaluer β_T, nous avions retenu la valeur expérimentale de ω_T et non sa valeur calculée.

e) Les valeurs caractéristiques de ω en bout de zone ($k = \pi/a$) sont les suivantes :

$\omega_{LA} = (2\beta_L/m_{Cs})^{1/2} = 1{,}47\ 10^{13}$rd/sec ; $\omega_{TA} = (2\beta_T/m_{Cs})^{1/2} = 0{,}9\ 10^{13}$ rd/sec ;

$\omega_{LO} = (2\beta_L/m_{Cl})^{1/2} = 2{,}85\ 10^{13}$ rd/sec ; $\omega_{TO} = (2\beta_T/m_{Cl})^{1/2} = 1{,}74\ 10^{13}$ rd/sec.

Les courbes de dispersion dans la direction [100], telles qu'on peut les déduire du présent exercice, sont représentées sur la figure 20a et on pourra les comparer à celles tirées de l'article de Malher et Engelhardt (fig. 20b) en limitant cette comparaison à la direction ΓX (les autres courbes sont relatives à la dispersion des phonons le long d'autres axes cristallographiques: les points Γ, X, R, M représentant respectivement le centre de la $1^{\text{ère}}$ zone de Brillouin et les intersections de cette zone avec l'axe [100] (X), l'axe [111] (R), et l'axe [110](M) — *cf.* Fig. 20c —).

Qualitativement, la seule différence notable concerne le croisement des branches LA et TO (fig. 20b) qui n'apparaît pas sur la figure 20a.

Commentaire : Cet exercice illustre en la simplifiant, la démarche suivie par les spécialistes de dynamique cristalline désirant connaître l'allure des courbes de dispersion des phonons dans les cristaux partiellement ou totalement ioniques. Pour obtenir une meilleure précision sur ces tracés, on peut prendre en compte les actions des 2^{d} et $3^{\text{ièmes}}$ voisins et substituer au modèle d'ion rigide considéré ici, le modèle en coquille rigide (dans lequel, pour tenir compte de la polarisabilité des ions, on disjoint le mouvement du noyau et des électrons internes — le cœur — du mouvement de la coquille constituée par les électrons périphériques) ou, mieux, le modèle en coquille déformable qui permet de prendre en compte les déplacements coeur — coquille pour lesquels la symétrie sphérique n'est pas conservée — voir la figure 21 pour la matérialisation de ces modèles à l'aide de ressorts —.

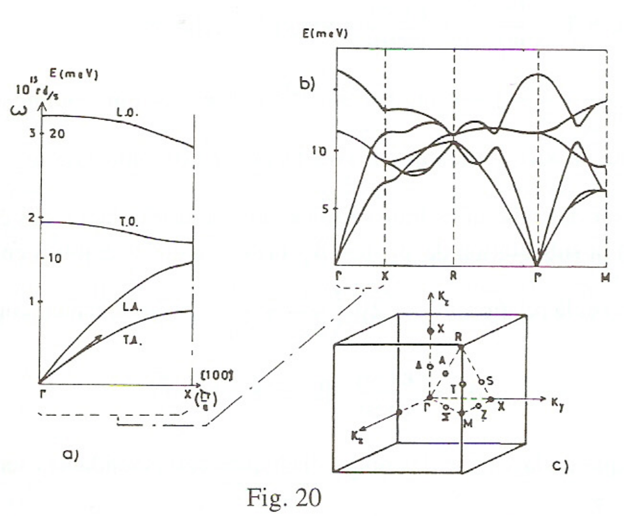


Fig. 20

Les coefficients de la matrice dynamique (matrice qui regroupe les équations du mouvement et dont les valeurs propres correspondent aux modes normaux de vibration) sont ensuite calculés numériquement à partir des données expérimentales relatives à U_0, r_0, C_{ij}, ω_T, ε_0, $\varepsilon(\infty)$, etc. — cf. l'article cité en fin d'énoncé et, de façon plus générale, Maradudin A. Solid State Physics Sup 3 (1963) —.

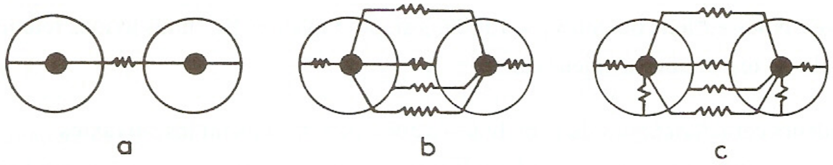


Fig. 21 : Matérialisation à l'aide de ressorts des modèles : a) d'ions rigides, b) à coquille rigide, c) à coquille déformable.

• Problème n°4 : Perfectionnement de la théorie de Debye ; Détermination de la température de Debye à l'aide des constantes élastiques. Application au Lithium

On peut améliorer la théorie initiale de Debye relative à la chaleur spécifique en tenant compte du fait que dans la relation $\omega = uk$ la vitesse des ondes transversales est distincte de celle des ondes longitudinales ($u_t \neq u_\ell$) tout en continuant à admettre que le cristal se comporte comme un solide isotrope et en assimilant la première zone de Brillouin à une sphère.

a) Evaluer les fréquences maximales ν_ℓ et ν_t des ondes longitudinales et transversales ; représenter le spectre des fréquences g (ν) dans l'hypothèse où $\nu_\ell = 1{,}8\ \nu_t$.

b) En fonction de θ_L et θ_T — $h\nu_\ell = k_B\theta_L$ et $h\nu_t = k_B\theta_T$ — et à partir de la relation donnant l'évolution de la chaleur spécifique à basse température, donner l'expression de la température de Debye θ_D .

c) Evaluer numériquement la température de Debye θ_D du lithium à partir des coefficients de raideur et en supposant que, dans le solide isotrope, u_t et u_ℓ correspondent aux vitesses des ondes élastiques le long de l'axe [100] dans le cristal.

On donne pour le lithium à 300°K: $C_{11} = 1{,}35.\ 10^{10}\ \mathrm{N/m^2}$, $C_{44} = 0{,}88.\ 10^{10}\ \mathrm{N/m^2}$,

ρ (masse volumique) = $0{,}542.\ 10^3\ \mathrm{kg/m^3}$ et $\dfrac{N}{V} = 4{,}7.\ 10^{28}\ \mathrm{At/m^3}$.

(Utiliser F3)

Solution :

a) Dans l'approximation de Debye, la densité d'état dans l'espace des vecteurs d'onde - soit g(k) - correspond pour chaque type de polarisation, à

$$g(k).dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\dfrac{2\pi}{L}\right)^3}$$

soit, en tenant compte de $2\pi\nu = u_\ell k$ et de $2\pi\nu = u_t k$:

$$g_\ell\ (\nu)d\nu = \frac{V \cdot 4\pi\nu^2 d\nu}{u_\ell^3} \quad \text{pour la polarisation longitudinale.}$$

et

$$g_t\ (\nu)d\nu = \frac{V \cdot 4\pi\nu^2 d\nu}{u_t^3} \quad \text{pour chacune des 2 vibrations transversales.}$$

Les fréquences limites ν_ℓ et ν_t peuvent être indifféremment évaluées à partir de :

$$\int_0^{\nu_\ell} g_\ell(\nu)\, d\nu = N \quad \text{et de} \quad \int_0^{\nu_t} g_t(\nu)\, d\nu = N$$

ou bien à partir de : $\dfrac{4\pi}{3}\dfrac{k_m^3}{\left(\dfrac{2\pi}{L}\right)^3} = N$ avec $2\pi\nu_\ell = u_\ell k_m$ (et $2\pi\nu_t = u_t k_m$)

soit : $\nu_\ell = u_\ell \left(\dfrac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}$, $\nu_t = u_t \left(\dfrac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}$.

La densité d'état résultante g (ν) résulte de la somme :

$$g(\nu) = 6N\frac{\nu^2}{\nu_t^3} + 3N\frac{\nu^2}{\nu_\ell^3} = 9N\frac{\nu^2}{\nu_D^3} \quad \text{pour } 0 < \nu < \nu_t$$

et se réduit à :

$$g(\nu) = 3N\frac{\nu^2}{\nu_\ell^3} \quad \text{pour } \nu_t < \nu < \nu_\ell$$

(on a posé par anticipation $\dfrac{2}{\nu_t^3} + \dfrac{1}{\nu_\ell^3} = \dfrac{3}{\nu_D^3}$ — voir plus loin —).

La figure 22a représente ce spectre de fréquence dans l'hypothèse où $\nu_\ell = 1{,}8\ \nu_t$ — voir remarque a —.

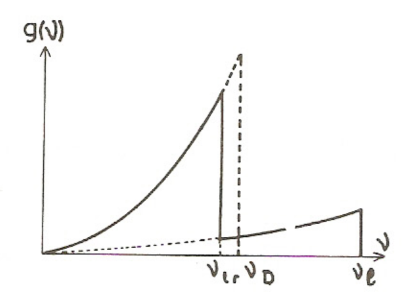


Fig. 22a

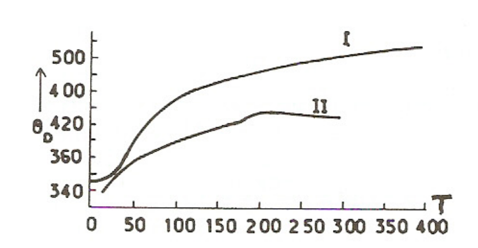


Fig. 22b Variations théorique (I) et expérimentale (II) de θ_D en fonction de T pour Li (d'après [25]).

b) En négligeant le demi quantum, l'énergie interne s'écrira :

$$U(T) = \int_0^{\nu_\ell} g_\ell(\nu) \cdot \frac{h\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu + \int_0^{\nu_t} 2g_t(\nu) \frac{h\nu}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

soit, en posant $x = \dfrac{h\nu}{k_B T}$, $h\nu_\ell = k_B\theta_L$ et $h\nu_t = k_B\theta_T$

$$U(T) = 3N\left(\frac{T}{\theta_L}\right)^3 k_B T \int_0^{x_\ell} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + 6N\left(\frac{T}{\theta_T}\right)^3 k_B T \int_0^{x_t} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} .$$

A basse température $k_B T << h\nu_{\ell,t}$ soit $x_\ell, x_t \to \infty$ d'où

$$U(T) = \frac{\pi^4}{5} N k_B T \left[\left(\frac{T}{\theta_L}\right)^3 + 2\left(\frac{T}{\theta_T}\right)^3 \right] \quad \text{et} \quad C_v = \frac{4\pi^4 N k_B}{5} \left[\left(\frac{T}{\theta_L}\right)^3 + 2\left(\frac{T}{\theta_T}\right)^3 \right]$$

En identifiant ce résultat à celui obtenu à partir de la théorie simplifiée de Debye n'introduisant pas de distinction entre u_ℓ et u_T (ν_ℓ et ν_t, θ_L et θ_T) à savoir

$$C_v = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

on obtient: $\frac{3}{\theta_D^3} = \frac{1}{\theta_L^3} + \frac{2}{\theta_T^3}$; un résultat que l'on pouvait déduire directement de l'égalité :

$$\frac{3}{\nu_D^3} = \frac{1}{\nu_\ell^3} + \frac{2}{\nu_t^3} \quad .$$

c) En fonction des constantes élastiques, les vitesses des ondes longitudinales et transversales sont respectivement :

$$u_\ell = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = 5.000 \text{ m/sec} \qquad \text{et} \qquad u_t = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = 4.030 \text{ m/sec.}$$

$\nu_\ell = 11,2.10^{12}$ c/sec et $\nu_t = 9,02.10^{12}$ c/sec

$\theta_L = 537°$ $\qquad$ $\theta_T = 433°$ $\qquad$ | soit $\theta_D = 459°$.

Remarques :

a) L'avantage de la méthode développée dans cet exercice — due à M. Born — réside dans le fait qu'elle permet le calcul de la température de Debye à partir des coefficients de raideur (C_{ij}) ou des coefficients de Lamé λ et μ : $C_{11} = \lambda + 2\mu + 8\nu$ ($\nu = 0$ dans le cas isotrope),

$$C_{12} = \lambda \quad , \qquad C_{44} = \mu,$$

ou bien encore du module de Young E et du coefficient de Poisson σ :

$$2\sigma = \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \qquad \text{et} \qquad E = \frac{\mu}{\lambda + \mu}(3\lambda + 2\mu) \quad \text{(cf. Ex. II-13, 15 et Pb II. 4)}$$

Par contre il aurait été souhaitable d'évaluer la moyenne des vitesses longitudinales et la moyenne des vitesses transversales plutôt que les vitesses qui correspondent à la propagation le long d'un axe privilégié car la relation de Cauchy relative à l'isotropie élastique : $C_{11} = 3C_{44}$, est loin d'être satisfaite pour le lithium. Quand la condition d'isotropie est satisfaite : $\nu_\ell = \sqrt{3}\nu_t$ et $\nu_\ell \approx 1,8\nu_t$, ce qui justifie le choix effectué à la question a (cf. Pb II-4 et Ex. II. 15).

b) La valeur numérique obtenue pour θ_D est assez satisfaisante à la température ambiante mais on constatera que, pour le lithium, cette grandeur est loin d'être indépendante de T (voir figure 22b) car les constantes élastiques sont elles-mêmes sensibles à la température.

- **Problème n°5 : Chaleurs spécifiques à pression et à volume constants. Evaluation de la correction $C_p - C_v$ dans les solides**

Soit V = f (p,T) l'équation d'état d'un solide dans laquelle V représente le volume d'une mole. Dans une transformation infinitésimale réversible, la quantité de chaleur δQ reçue peut être mise sous l'une des formes : $\delta Q = C_V\,dT + \ell\,dV = C_p\,dT + h\,dp$.

a) Exprimer la différence $C_p - C_v$ en fonction de ℓ et préciser la relation existant entre ℓ et h.

b) On désigne par U l'énergie interne, par H l'enthalpie et par S l'entropie d'une mole. Montrer que les principes de la thermodynamique permettent d'établir la relation suivante :

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

c) Expliciter le résultat précédent en fonction du coefficient de compressibilité β et du coefficient de dilatation linéaire α_ℓ; préciser l'évolution en fonction de T du rapport C_p/C_v si l'on admet avec Grüneisen que la quantité γ est indépendante de T: $\gamma = \dfrac{3\alpha_\ell \cdot V}{C_V \cdot \beta}$.

d) *Application numérique :* A partir de la courbe $C_V = f(T)$ représentée dans le R de C., évaluer pour Na Cl et Li, le rapport $\dfrac{C_p - C_v}{C_v}$ à la température ambiante (280°K).

On donne Na Cl :	$\beta = 4{,}26.10^{-11}\,m^2/N$	,	$\alpha_\ell = 40.10^{-6}\,par\,^{\circ K}$,
	$\theta_D = 280^{\circ K}$,		$V = 268.10^{-7}\,m^3$.
Li :	$\beta = 8{,}62\;10^{-11}\,m^2/N$	,	$\alpha_\ell = 45.10^{-6}\,par\,^{\circ K}$,
	$\theta_D = 460^{\circ K}$,		$V = 128.10^{-7}\,m^3$.

- ***Solution :***

a) Selon l'équation d'état V = f (p,T) la différentielle totale du volume est $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$.
En substituant cette expression de dV dans les deux expressions de δQ on obtient:

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV = \left[C_v + \ell\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \ell\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$= C_p\,dT + h\,dp$$

soit : $C_p - C_v = \ell\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ et $h = \ell\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

b) Selon le premier et le deuxième principe de la thermodynamique, les variations élémentaires de l'énergie interne U, de l'enthalpie H et de l'entropie S sont des différentielles totales exactes. En prenant T et p comme variables indépendantes, les différentielles des 2 dernières grandeurs sont (H = U + pV) :

$$dH = \delta Q + V\,dp = C_p\,dT + (h + V)dp$$

et

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p}{T}dT + \frac{h}{T}dV .$$

Dans chacune de ces expressions les coefficients de dT et dp sont les dérivées partielles premières de H (ou de S)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p\,,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = h + V\,,\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{h}{T}$$

d'où $$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} = \frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial (h+V)}{\partial T} \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{h}{T}\right).$$

Cette dernière égalité donne, après multiplication par T, $\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial h}{\partial T} - \frac{h}{T}$.

Puisque les variables indépendantes sont T et p, en égalant les 2 expressions de $\frac{\partial C_p}{\partial p}$, il reste

$$h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{soit } \ell = -\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad \text{d'où } C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}.$$

c) En tenant compte des définitions de α_ℓ et de β soit :

$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 3\alpha_\ell$ et $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, la différence $C_p - C_v$ devient :

$C_p - C_v = TV\frac{9\alpha_\ell^2}{\beta}$ et conduit au rapport $\frac{C_p}{C_v} = 1 + 3\gamma\,\alpha_\ell T$.

La chaleur molaire que l'on mesure habituellement est C_p, or les calculs théoriques (cf. exercices précédents) donnent C_v ; aussi pour comparer la théorie et l'expérience il est nécessaire de tenir compte de la correction $TV\frac{9\alpha_\ell^2}{\beta}$.

A la température ambiante une telle comparaison ne présente pas de difficulté car on peut mesurer les différents termes de la correction mais à haute température, la mesure de β est délicate et il faut extrapoler linéairement les valeurs mesurées à l'ambiante. Une telle démarche peut être évitée si l'on admet, pour un corps donné, la constance en fonction de T du coefficient de Grüneisen γ. Malheureusement la relation de Grüneisen prend pour hypothèse que les forces interatomiques sont centrales ce qui est loin d'être le cas surtout pour les métaux et les matériaux covalents — voir [25] p. 153 —.

d) *Application numérique*

Na Cl : à 280°K, $\frac{T}{\theta_D} \approx 1$; $C_v \approx 24$ J/mole.deg ;

$\gamma = 3{,}17$; $\frac{C_p - C_v}{C_v} \approx 3\gamma\,\alpha_\ell T \approx 10\,\%$.

Li : à 280°K, $\frac{T}{\theta_D} \approx 0{,}6$; $C_v \approx 22$ J/mod.deg ;

$\gamma = 0{,}9$; $\frac{C_p - C_v}{C_v} \approx 3{,}4\,\%$.

• Problème n° 6 : Oscillations anharmoniques : dilatation et chaleur spécifique d'une rangée d'atomes

Le potentiel auquel est soumis un atome dans un cristal obéit approximativement à la relation — représentée sur la figure 23 — : $V(x) = \frac{1}{2}ax^2 - bx^3 - cx^4$ dans laquelle tous les coefficients sont positifs et tels que bx^3, $cx^4 \ll ax^2$ et x mesure l'écart par rapport à l'équilibre.

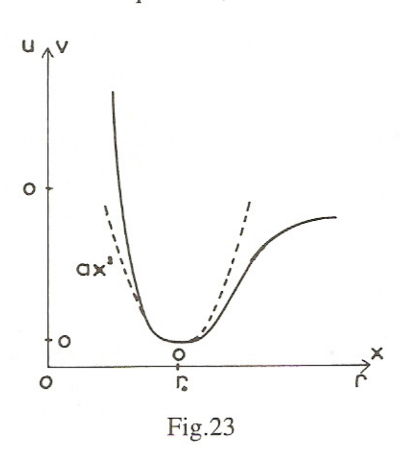


Fig.23

a) Etablir l'équation du mouvement de l'atome et la résoudre par approximations successives. Montrer que la présence du terme anharmonique b entraîne l'existence d'oscillations à la pulsation $2\omega_0$ [ω_0 étant la pulsation fondamentale de l'oscillateur harmonique] et que la position moyenne de l'atome est proportionnelle au carré de l'amplitude A de l'oscillateur harmonique.

b) En utilisant la fonction de distribution de Boltzmann, évaluer (de façon classique) la position de l'atome en fonction de la température T. Retrouver ce résultat en utilisant la fonction de partition Z (β) , avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$. En déduire le coefficient de dilatation linéaire d'une rangée d'atomes identiques équidistants de « r_0 » soit α_ℓ.

c) A partir de la fonction de partition, établir l'expression approchée de la capacité calorifique C de cet oscillateur.

d) Evaluer numériquement la contribution anharmonique à la chaleur spécifique pour T = 100 °K et T = 1000 °K avec les données suivantes :

$$\frac{b}{a} = \frac{c}{b}, \qquad a = 10\text{N/m}, \qquad \alpha_\ell = 5.10^{-5}/\text{oK} \quad \text{et} \quad r_0 = 3\text{Å}.$$

N.B.:
On rappelle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \text{ et que } \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \cdot \exp{-\alpha x^2} \cdot dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots (2n-1)}{2^{n+1} \cdot \alpha^n}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

et l'on pourra négliger le terme en cx^4 dans les questions a et b (pour simplifier).

Solution :

a) La force $\vec{F}$ s'exerçant sur l'atome est telle que:

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}V} \text{ soit } F_x = -dV/dx = -ax + 3bx^2 + 4cx^3.$$

L'équation du mouvement de cet oscillateur de masse m sera donc:

$$md^2x/dt^2 = -ax + 3bx^2 + 4cx^3.$$

Dans l'appoximation d'ordre zéro on néglige b et c et on obtient la solution harmonique de la forme : $x_0 = A\cos\ \omega_0 t$ avec $\omega_0 = (a/m)^{1/2}$.

On cherche ensuite, approximation d'ordre 1, à expliciter ε dans la solution $x_1 = A\cos\ \omega_0 t + \varepsilon$, de l'équation du mouvement limitée aux termes en a et b (dans le 2° membre). On obtient par substitution :

$$m\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + a\varepsilon - \frac{3b}{2}A^2 - \frac{3bA^2}{2}\cos 2\omega_0 t = 0$$

qui admet comme solution particulière $\varepsilon_0 = \dfrac{3bA^2}{2a}$ et comme solution générale

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \cos 2\omega_0 t \ \text{ avec } \ \varepsilon_1 = -\frac{bA^2}{2a}.$$

Au total $\quad x_1 = A\cos\omega_0 t + \dfrac{3bA^2}{2a} - \dfrac{bA^2}{2a}\cos 2\omega_0 t$.

A côté de l'oscillation fondamentale de pulsation ω_0 apparaît l'harmonique de pulsation $2\omega_0$ dont l'amplitude, proportionnelle au carré de l'amplitude de l'oscillation fondamentale (A^2), est donc proportionnelle à l'énergie de l'oscillateur.

De plus la position moyenne de l'atome n'est pas à l'origine mais au point d'abscisse $\dfrac{3bA^2}{2a}$; le déplacement de l'atome est aussi proportionnel à l'énergie de vibration — voir plus bas —.

b) La fonction de distribution de Boltzmann pondère les valeurs possibles de x par leur probabilité thermodynamique

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ x \cdot e^{-\beta V(x)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-\beta V(x)}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

or, en développant: $\exp - \beta\left(\dfrac{a}{2}x^2 - bx^3 - cx^4\right) \approx (1 + \beta bx^3 + \beta cx^4)\exp - \left(\beta a \dfrac{x^2}{2}\right)$ et en se limitant au premier terme non nul, on obtient au numérateur :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x dx\,(1 + \beta bx^3)\, e^{-\frac{\beta ax^2}{2}} = \frac{3b\sqrt{2\pi}}{\beta^{3/2} \cdot a^{5/2}} \quad \text{et au dénominateur :}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{\beta ax^2}{2}} = \left(\frac{2\pi}{\beta a}\right)^{1/2} \quad \text{soit: } \bar{x} = \frac{3b}{a^2\beta} = \frac{3b}{a^2}k_B T .$$

Le coefficient de dilatation linéaire α_ℓ d'une rangée d'atomes de longueur ℓ correspond à $\alpha_\ell = \dfrac{1}{\ell}\dfrac{\partial \ell}{\partial T}$, soit, ramené à la distance r séparant 2 atomes : $\alpha_\ell = \dfrac{1}{r_0}\dfrac{\partial (r_0 + x)}{\partial T} = \dfrac{3b}{r_0 a^2} \cdot k_B$.

Remarques : Dans cette question on pouvait obtenir l'expression initiale de $\bar{x}$ en utilisant la fonction de partition

$$Z = \iint dp dx e^{-\beta E} \quad \text{avec} \quad E = \frac{p^2}{2m} + V(x) .$$

Pour N oscillateurs, $\bar{x}$ est tel que : $\bar{x} = \frac{N}{Z}\iint dp \cdot dx \cdot x e^{-\beta E}$

soit :

$$\bar{x} = \frac{N\int_{-\infty}^{+\infty} dx x \cdot e^{-\beta V}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{-\beta V}} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp-\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right)dp}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp-\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right)dp}$$

c) L'énergie moyenne par oscillateur est :

$$\bar{E} = \frac{\iint dp dx E e^{-\beta E}}{\iint dp dx e^{-\beta E}} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\mathrm{Log} Z) .$$

Pour évaluer $\bar{E}$ on peut donc, soit suivre une démarche parallèle à celle utilisée ci-dessus pour évaluer $\bar{x}$, soit expliciter Z.

Dans cette dernière hypothèse on a :

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp-\left(\frac{\beta p^2}{2m}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta V}$$

$$= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{-\frac{\beta a x^2}{2}} \cdot \left(1 + \beta b x^3 + \frac{1}{2}\beta^2 b^2 x^6 + \beta c x^4\right).$$

Comme ci-dessus les termes en $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} \cdot e^{-\alpha x^2} dx$ s'annulent par symétrie et le résultat est :

$$Z(\beta) = \frac{2\pi}{\beta}\left(\frac{m}{a}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{3c}{\beta a^2} + \frac{15b^2}{2a^3\beta}\right) \text{ et } \bar{E} = -\frac{\partial(\mathrm{Log} Z)}{\partial \beta} = k_B T + \left(\frac{3c}{a^2} + \frac{15b^2}{2a^3}\right)k_B^2 T^2$$

en tenant compte de: $\mathrm{Log}(1+\varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$.

La capacité calorifique d'un oscillateur anharmonique est telle que :

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B\left[1 + \left(\frac{6c}{a^2} + \frac{15b^2}{a^3}\right)k_B T\right].$$

Le premier terme représente bien la chaleur spécifique harmonique d'un oscillateur linéaire ($\frac{1}{2}k_B T = E_C$ et $\frac{1}{2}k_B T = E_p$) alors que les 2 autres termes correctifs ont un poids comparable — dans la mesure où $\frac{b}{a}$ et $\frac{c}{b}$ ont le même ordre de grandeur —.

d) A partir de l'expression littérale de la dilatation linéaire, on obtient :

$$b = \frac{\alpha_\ell r_0 a^2}{3k_B} = 3,6 \cdot 10^{10} N/m^2, \; c = \frac{b^2}{a} = 13 \cdot 10^{19} N/m^3.$$

La contribution anharmonique à la chaleur spécifique totale est telle que :

$$\frac{C(\text{anh})}{C} \approx \frac{21c}{a^2} k_B T = 3{,}75.10^{-4} T,$$

ce qui correspond sensiblement à 4% à 100°K et 27% à 1.000°K.

On observera enfin que même quand l'amplitude des oscillations atteint le dizième de la distance interréticulaire (c.-à-d. non loin du point de fusion) le terme harmonique de la force vaut $ax \approx 3 \cdot 10^{-10}$N. alors que les termes anharmoniques $3bx^2$ et $4cx^3$ sont respectivement égaux à 10^{-10}N et à $0{,}14 . 10^{-10}$N.

• Problème n° 7 : Phonons dans le germanium et diffusion des neutrons

La figure 24 représente la courbe de dispersion des phonons le long de l'axe [100] du germanium.

a) Après agrandissement éventuel, évaluer graphiquement la vitesse des ondes acoustiques longitudinales v_L et transversales v_T dans cette direction. Justifier la valeur limite de l'abscisse des points D et F soit $k_{max} = 0{,}177 Å^{-1} \times 2\pi$ et l'existence des branches HF et HG.

b) En déduire la valeur numérique des constantes élastiques macroscopiques C_{11} et C_{44} ainsi que les fréquences et températures de Debye correspondant à chaque polarisation soit ν_L et θ_L d'une part, ν_T et θ_T d'autre part.

Quelle est la température de Debye pondérée, θ_D, telle que $\frac{3}{\theta_D^3} = \left(\frac{1}{\theta_L^3}\right) + \left(\frac{2}{\theta_T^3}\right)$?

Comparer le résultat avec la valeur tabulée $\theta_D = 375$K.

c) On s'attend à ce que le matériau soit absorbant dans l'infrarouge. Pourquoi? Préciser la valeur numérique de la longueur d'onde λ à laquelle cette absorption aura lieu.

Par ailleurs pouvez vous fixer un ordre de grandeur des constantes de rappel microscopiques entre atomes, β.

d) La courbe présentée a été obtenue par diffusion inélastique de neutrons dont la longueur d'onde associée initiale était $\lambda = 1{,}52Å$. En supposant le vecteur d'onde k_{on} des neutrons incidents contenu dans le plan $\vec{A}, \vec{B}$ de l'espace réciproque, montrer que l'extrémité des vecteurs d'onde diffusés qui ont conduit à la détermination du point H se situent sur des sphères dont on précisera le rayon. La démarche à suivre consiste à s'inspirer de la construction d'Ewald mais en la modifiant pour s'adapter au problème et il sera utile de comparer l'énergie cinétique initiale des neutrons à l'énergie maximale des phonons à exciter. Généraliser le raisonnement pour déterminer un point quelconque de la courbe de dispersion.

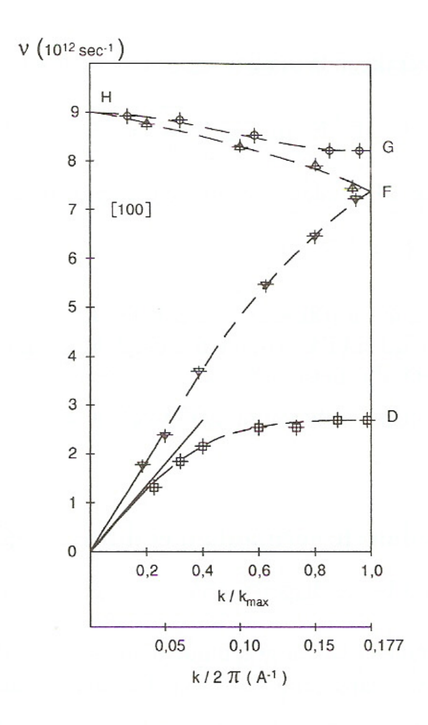


Fig. 24

Données numériques : Ge est c.f.c. de maille a = 5,66Å avec deux atomes en 000 et 1/4 1/4 1/4. A(Ge) = 72,5; M (neutron) = $1{,}67.10^{-27}$Kg

(h, e, k_B, $\mathcal{N}$)

Solution :

a) La branche acoustique longitudinale est la branche OF alors que les deux branches acoustiques transversales, confondues (dégénérées), sont représentées par la branche OD. En effet la force de rappel élastique est plus grande pour les vibrations longitudinales qui se propagent par compression et dilatation successives que les vibrations transversales qui correspondent à des forces de cisaillement: il est plus facile de faire glisser les plans (100) les uns par rapport aux autres que de réduire la distance qui les sépare. La dégénérescence des vibrations transversales se comprend car les deux branches confondues correspondent à des déplacements atomiques $\bar{u}$ // [010] et à [001]qui sont équivalents; la propagation est telle que: $\bar{k}$ // [100]. Les vitesses demandées se déduisent, via $\omega = vk$, des pentes des tangentes à l'origine des deux courbes de dispersion acoustiques (tangentes qui sont suggérées sur la figure 24). v_L [100] ≈ 4800m/s; v_T [100] ≈ 3400 m/s.

Le réseau réciproque de Ge est c.c. et les indices des noeuds de ce réseau ont la même parité. Dans la direction [100], le plan médiateur entre l'origine et le noeud 200 — le noeud 100 étant interdit — a donc pour abscisse $2(\pi/a)$ soit $1/a \approx 0{,}177\text{Å}^{-1}$ avec a = 5,66Å. (Il s'agit du point X de la figure 10, Ex. I n° 14).

L'existence d'un motif constitué de deux atomes en position non équivalente est suffisante pour induire l'existence de branches optiques (même si ces atomes sont chimiquement identiques): HF = LO; HG = 2 TO dégénérées.

b) $v_L[100] = \sqrt{C_{11}/\rho}$ et $v_T[100] = \sqrt{C_{44}/\rho}$.

Il y a huit atomes de Ge par volume a^3 d'où $\rho = \frac{(8/a^3)\,A}{N}$ soit $\rho = 5{,}31.10^3$ $C_{11} \approx 1{,}2.10^{11}$Pa et $C_{44} \approx 6{,}1.10^{10}$Pa

D'autre part $\nu_{L,T} = v_{L,T}(3n/4\pi)^{1/3}$ avec $n = 8/a^3$ — réf. Pb n°4 —.

$$\nu_L \approx 10{,}5.10^{12}\text{s}^{-1}\,; \qquad \nu_T \approx 7{,}45.10^{12}\text{s}^{-1}$$

$$\theta_L \approx 500\text{K} \qquad \theta_T \approx 357\text{K} \qquad \theta_D \approx 386\text{K}.$$

L'accord avec la valeur tabulée est étonnant. Il est dû à la surestimation du poids des fréquences acoustiques qui compense la non prise en compte des fréquences optiques par le modèle de Debye (comparer la valeur ν_L à la valeur expérimentale ν_{max}).

c) L'absorption IR conduit à l'excitation de phonons optiques transversaux de très petits vecteurs d'onde ($k \approx 0$).

Elle est donc liée à l'existence des branches optiques — voir réponse a —.

$$\lambda\,(\text{IR}) = c/\nu \text{ avec } \nu_0 = 9.10^{12}\text{s}^{-1}. \quad \lambda\,(\text{IR}) \approx 33\mu\text{m}$$

On peut fixer un ordre de grandeur de β en utilisant l'expression de ν_0 relative à un motif constitué de deux atomes de masses différentes m et M puis identifier les deux masses:

$$(2\pi\nu_0)^2 = 2\beta\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \text{ soit ici } \beta = m\,(2\pi\nu_0)^2/4 \text{ avec } m = A/\mathcal{N} = 1{,}2.10^{-25}\text{Kg} : \beta \approx 96\text{N/m}.$$

En fait la réalité est beaucoup plus complexe ; la résolution de la matrice dynamique conduit à l'introduction de deux constantes de rappel dont la somme correspond sensiblement à l'évaluation de β effectuée ci-dessous, mais ceci ne suffit pas pour décrire correctement tous les résultats expérimentaux. L'étude complète nécessite la prise en compte de la polarisabilité des atomes et l'intervention d'actions qui ne seraient pas limitées aux premiers voisins. (Pour plus de détails voir [2] p. 92-98).

d) Dans l'interaction inélastique des neutrons, la conservation de l'énergie s'écrit :

$E_{on} = E'_n \pm h\nu$ dans laquelle le signe + (–) correspond à la création (annihilation) d'un phonon de fréquence ν. Les énergies E_{on} et E'_n sont reliées aux vecteurs d'ondes k_{on} et k'_n via $E_{on} = \hbar^2 k_{on}^2/2M$ et $E'_n = \hbar^2 k'^2_n/2M$. Le module du vecteur d'onde diffusé est donc $|k'_n| = [k_0^2 \mp (4M\pi\nu/\hbar)]^{1/2}$.

A partir de l'origine du vecteur d'onde, $\vec{k}_{on}$, des neutrons incidents, on peut donc construire les deux sphères (circonférences dans un plan) de rayons k'_n (+) et k'_n (–). La démarche est analogue à celle d'Ewald mis à part l'inégalité, ici, de k_{on} et k'_n.

De plus la conservation de la quantité de mouvement, $\hbar\vec{k}_{on} = \hbar\vec{k}'_n + \hbar\,(\vec{k} + \vec{G})$, doit être satisfaite à un vecteur $\vec{G}$ du réseau près, le vecteur $\vec{k}$ des phonons étant inclus dans la première Z de B.

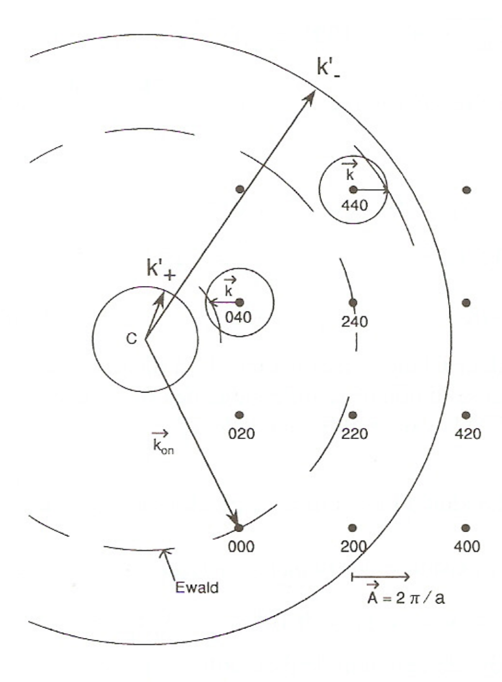


Fig. 25

Pour le point H, $\vec{k}\,(H) = 0$ et l'égalité vectorielle impose qu'une des deux sphères passe par un noeud du réseau réciproque, soit $\vec{k}_{on} - \vec{k}'_n = \vec{G}$.

A partir de la formule $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{2ME}}$ *(R.de C:I et Pb. n° I, 7), l'énergie des neutrons incidents est* $E_{on} \approx 40\text{meV}$ alors que l'énergie des phonons au point H est $h\nu \approx 37\text{meV}$, ce qui conduit à l'illustration de la figure 25 avec une représentation de l'espace réciproque restreinte aux noeuds autorisés dans le plan AB; les circonférences de rayon k'_- (absorption d'un phonon) et k'_+ (création d'un phonon) encadrent la sphère d'Ewald de la diffusion élastique. Sous incidence quelconque, les conditions de conservation ne seront pas simultanément remplies et il sera nécessaire d'orienter correctement le cristal pour qu'elles le soient.

Pour les autres points de la courbe de dispersion, l'échange d'énergie $h\nu$ étant plus faible, les sphères correspondantes se situeront nécessairement entre les sphères extrêmes k'_+ et k'_- mentionnées ci-dessus. Les directions des neutrons diffusés seront déterminées graphiquement par l'intersection de ces sphères avec les sphères de rayon k (phonon) centrées sur les différents noeuds du réseau réciproque.

Pour les phonons se propageant le long de l'axe [100], on ne retiendra que les vecteurs $\vec{k}$ parallèles à cet axe. A ces contraintes qui sont sensiblement satisfaites pour les noeuds 040 et 440 de la figure 25, il faut ajouter celle relative à la position du détecteur des neutrons diffusés qui impose aux vecteurs $\vec{k}'$ d'être orthogonaux à $\vec{k}_{on}$. On observera enfin qu'à OK., les neutrons ne peuvent pas gagner l'énergie $h\nu$, car les atomes ne disposent que de leur demi-quantum.

Ce problème illustre donc en particulier la méthode expérimentale qui permet de relever point par point les courbes de dispersion des phonons à partir de la mesure de l'énergie cinétique et de la direction des neutrons thermiques diffusés inélastiquement et initialement monochromatiques.

Pour plus de détails le lecteur consultera l'article de Brockhouse et Iyengar Phys Rev. III, 1958, 747. B.N. Brockhouse fut l'initiateur de cette technique et se vit, à ce titre, attibuer le prix Nobel de Physique 1994, prix qu'il partage avec C.G. Shull (voir commentaire Pb. I n°7).

• Problème n° 8 : Dispersion des phonons dans les couches de CuO_2

On considère un édifice cristallin à 2 dimensions défini par son réseau carré de maille 2a et son motif composé d'un atome de cuivre en OO et de deux atomes en1/2 O et O 1/2.

1°) Représenter l'édifice cristallin.

2°) On étudie les vibrations atomiques perpendiculaires à la surface en se limitant aux actions entre premiers voisins (constante de rappel β).

Donner l'équation du mouvement de l'atome Cu de masse M dont la position est repérée par les indices 2l et 2n et qui se trouve donc à la distance 2la suivant x et 2na suivant y de l'origine. Etablir de même les équations du mouvement des atomes d'oxygène de masse m dont les positions respectives correspondent aux indices 2l+1, 2n et 2l, 2n+1. A partir de solutions de la forme $\exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ et dont les amplitudes seront successivement A, B et C, montrer que la relation de dispersion des phonons se déduit de la nullité d'un déterminant dont on explicitera les coefficients.

3°) Chercher les solutions de cette relation au centre de la zone de Brillouin (k=0) puis aux extrémités de cette zone dans les directions [11] puis [10]. Il sera utile d'exprimer les résultats en fonction de $\omega_m^2 = 2\beta/m$ et $\omega_M^2 = 4\beta/M$.

Représenter l'allure des courbes de dispersion dans les deux directions sus mentionnées ainsi que l'allure de la courbe de densité d'états $g(\omega)$. On tiendra compte du fait que $M \approx 4$ m (en effet $A(Cu) \approx 63,6$ et $A(O) \approx 16$).

Analyse des résultats ?

4°) Envisager l'action des seconds voisins en se limitant aux seules interactions entre les atomes d'oxygène caractérisées par une constante de rappel β_0 négative. Il sera utile de poser $\omega_r^2 = -4\beta_0/m$.

Solution :

1°) Voir figure 26.

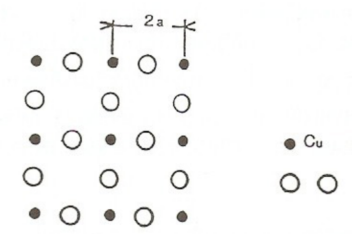


Fig. 26

prévoir un ralentissement sensible de la vitesse du son et l'apparition de modes mous (voir pour plus de détails les Ex. III 2bis, 3 et 5).

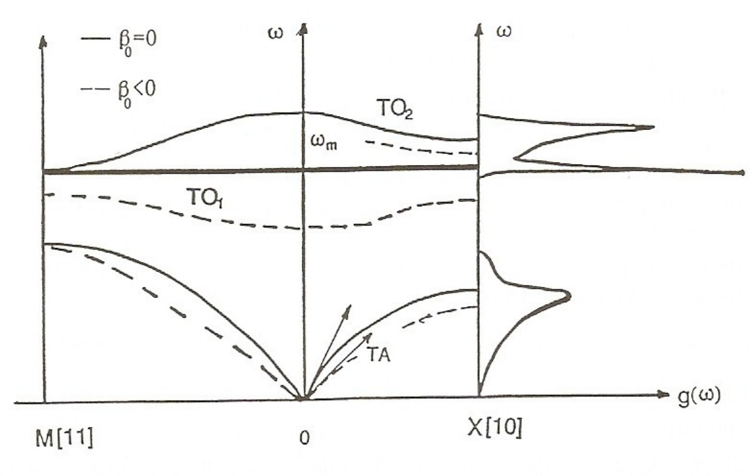


Fig. 27

Les courbes en tirets sur la figure représentent les principales modifications par rapport à la seule prise en compte des premiers voisins (courbes en traits pleins).

Commentaires (Voir aussi Pb IV.7 et Ex V.2 bis)

Dans les supraconducteurs métalliques, la théorie de B.C.S. permet d'établir l'expression suivante pour la température critique : $T_C = 1{,}14\theta_D \exp -\alpha^{-1}$.
avec $\alpha = U.g(E_F) \ll 1$ dans laquelle $g(E_F)$ est la densité d'états des électrons au niveau de Fermi, θ_D la température de Debye et U l'énergie d'interaction des électrons avec les phonons. Pour tenter d'expliquer par analogie la supraconductivité des céramiques à base d'oxyde de cuivre il est donc intéressant d'étudier les vibrations atomiques des couches de CuO_2 qui constituent le squelette de base de ces nouveaux supraconducteurs (.... Ex. V n° 2 bis).

QUESTIONS

Q1: Dans quel milieu le son se propage t-il le plus vite: le plomb ou le diamant ? Pourquoi ?

Q2: La température de Debye du plomb est $\theta_D = 100K$.

Quels arguments physiques justifient une valeur si faible ?
Quelle est l'énergie de vibration d'un atome de plomb à 300K ?

Q3: La température de Debye du diamant est $\theta_D = 2230K$.

Quels arguments physiques justifient une valeur si élevée ?

Q4: Evaluer le rapport des chaleurs spécifiques du diamant à 50K et à 5K ?
Evaluer le rapport des conductivités thermiques à ces deux températures pour des échantillons de petite taille.

Q5: Pourquoi, dans un cristal cubique, la vitesse des ondes acoustiques transversales est inférieure à celle des ondes longitudinales.

Q6: A 300K, la conductivité thermique du germanium est telle que $K = 80 W m^{-1} K^{-1}$; sa chaleur spécifique est $C \approx 17.10^5 J m^{-3} K^{-1}$ et la vitesse moyenne du son $v_s \approx 4500 m s^{-1}$. Quel est le libre parcours moyen des phonons à cette température ?

Q7: Quelle est la valeur asymptotique ($T > \theta_D$) de la chaleur spécifique d'une rangée d'atomes identiques se comportant comme des oscillateurs spatiaux. Son évolution à basse température ($T >> \theta_D$) est-elle en T, T^2 ou T^3 ?

Q8: Quelle est la valeur asymptotique de la chaleur spécifique d'un solide à 3 dimensions dont les atomes seraient astreints à vibrer dans une seule direction ? L'évolution de C_v à basse température suivra-t-elle une loi en T, T^2 ou T^3 ?

Q9: La notion de « phonon » est-elle liée aux conditions aux limites sur les parois de l'échantillon ?

Q10: Quelle est l'ordre de grandeur de l'amplitude de vibration des atomes d'un solide dont la température est proche de la température de fusion ?

Q1 : Pourquoi l'hélium est-il liquide même à OK (et à la pression atmosphérique) ?

Q12: Qu'est ce qu'un mode mou ?

Q13: Quelles sont les causes microscopiques de la dilatation thermique des solides ?

Q14: Qu'est ce que l'anomalie de Kohn ?

Q15: Pourquoi le silicium présente une bande d'absorption dans l'infrarouge ?

Q16: Classer par ordre croissant la longueur d'onde d'absorption infrarouge des halogénures alcalins suivant: Li F; NaCl; K Br; RbI; Cs I.

Q17: La constante diélectrique statique ε_s et l'indice optique, n, (dans le visible) de quelques halogénures alcalins sont les suivantes:

Li F ($\varepsilon_s = 8,9$; $n = 1,38$); Na Cl ($\varepsilon_s = 5,9$; $n = 1,5$); Ag Cl ($\varepsilon_s = 12,3$; $n = 2$).

Evaluer le poids des vibrations ioniques à leur susceptibilité diélectrique statique. Quel est le rapport entre les fréquences de résonance longitudinales et transversales des ions, soit ω_L / ω_T, pour $k = 0$.

Q18: Quelles sont les causes microscopiques de l'existence d'une constante diélectrique inférieure à l'unité voire négative dans l'infra rouge (préciser ces causes dans le cas des cristaux ioniques). Quelles sont, au plan expérimental, les conséquences optiques de ce phénomène.

- **Réponses en fin d'ouvrage.**